

Tita Anttila

JAUHINKAPPALEIDEN JA DISPERGOINNIN VAIKUTUS
TITAANIDIOKSIDIN MÄRKÄJAUHATUKSEEN

Kemiantekniikan koulutusohjelma
2014

JAUHINKAPPALEIDEN JA DISPERGOINNIN VAIKUTUS TITAANIDIOKSIDIN MÄRKÄJAUHATUKSEEN

Anttila, Tita
Satakunnan ammattikorkeakoulu
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Toukokuu 2014
Ohjaaja: Heikkilä, Kaarina; tutkija, DI
Valvoja: Hannelius, Timo, lehtori, SAMK
Sivumäärä: 42
Liitteitä: 8

Asiasanat: titaanidioksidi, märkäjauhatus, jauhinkappale

TIIVISTELMÄ

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli määrittää eri jauhatusparametrien vaikutusta titaanidioksidin märkäjauhatukseen. Työn kokeellinen osuus tehtiin Sachtleben Pigments Oy:n tuotekehityslaboratoriossa märkäjauhatuskokeisiin suunnitellulla laitteistolla. Tarkoituksena oli selvittää, voidaanko löytää tehtaan tämänhetkisille jauhatusparametreille parempia vaihtoehtoja.

Märkäjauhatuskokeet tehtiin annetun työohjeen mukaan tai sitä tarvittaessa soveltaen. Muuttuvina jauhatusparametreina työssä olivat jauhettava pigmenttipohja, jauhinkappaleet, erityisesti niiden materiaali ja koko, sekä dispergointiapuaineet.

Tuloksissa kiinnitettiin erityisesti huomiota pigmentin jauhautuvuuteen vertailemalla alisävyin ja aggregaattiluvun arvoja. Lisäksi tutkittiin miten fotostabiilisuus muuttuu jauhatuksessa. Myös jauhinkappaleiden kulumiseen kiinnitettiin huomiota tarkkailemalla alumiini-, pii- ja zirkoniumpitosuutta märkäjauhatuksen poistoista. Työn tulokset jaettiin erilaisiin osakokonaisuuksiin niiden käsittelyn helpottamiseksi. Tuloksia verrattiin tehtaan standardiin.

Työn suoritus sujui ongelmitta ja työstä saatiin useita mielenkiintoisia tuloksia, joiden tutkimista jatketaan tehtaan laboratoriossa sekä koehallilla.

THE INFLUENCE OF GRINDING MEDIA AND DISPERSING ON WET GRINDING OF TITANIUM DIOXIDE

Anttila, Tita

Satakunnan ammattikorkeakoulu, Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

May 2014

Supervisor: Heikkilä, Kaarina, M. Sc., Tech.

Advisor: Hannelius, Timo, lecturer, SAMK

Number of pages: 42

Appendices: 8

Keywords: titanium dioxide, wet grinding, grinding media

ABSTRACT

The purpose of this thesis was to determine the influence of different grinding parameters on wet grinding of titanium dioxide. The experimental part of this thesis was done in the product development laboratory of Sachtleben Pigments Oy with specific equipment for wet grinding tests. The main aim was to figure out if it's possible to find better parameters than in production.

The wet grinding tests were carried out according to working instruction or by applying it if needed. The variable parameters were grounded base pigment, grinding media, especially their material and size, and dispersing agent.

When discussed from results, the great attention was paid to grinding process by comparing undertone and aggregate levels. The changing of photostability was investigated and the abrasion of grinding beads was tested by measuring the levels of aluminum, silicon and zirconium in pigment. The results of thesis were divided into different parts to make processing easier. All results were set against the standard from the process.

There were no big problems when doing the thesis. The tests gave many interesting results, whose survey will continue in laboratory and in pilot plant.

SISÄLLYS

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | JOHDANTO | 6 |
| 2 | SACHTLEBEN PIGMENTS OY | 7 |
| 3 | TITAANIDIOKSIDI | 9 |
| 3.1 | Titaani alkuaineena | 9 |
| 3.2 | Titaanidioksidi | 9 |
| 3.3 | Pigmentin ominaisuuksia..... | 10 |
| 3.3.1 | Hiukkaskoko | 10 |
| 3.3.2 | Värjäysvoima | 11 |
| 3.3.3 | Alisävy | 11 |
| 3.3.4 | Aggregaattiluku..... | 11 |
| 3.3.5 | Fotostabiilisuus | 12 |
| 4 | PIGMENTIN VALMISTUS..... | 13 |
| 4.1 | Sulfaattiprosessi | 13 |
| 4.2 | Kloridiprosessi | 16 |
| 5 | PIGMENTIN KUIVAJAUHATUS, DISPERGOINTI JA MÄRKÄJAUHATUS.... | 17 |
| 5.1 | Dispergointi | 17 |
| 5.2 | Märkäjauhatusmyllyn toiminta | 17 |
| 5.3 | Jauhinkappaleet..... | 19 |
| 5.3.1 | Keraamiset jauhinkappaleet..... | 19 |
| 5.3.2 | Lasiset jauhinkappaleet | 20 |
| 5.3.3 | Metalliset jauhinkappaleet..... | 20 |
| 5.4 | Märkäjauhatusprosessin seuranta ja laadun analysointi | 21 |
| 6 | MÄRKÄJAUHATUSNÄYTTEIDEN ANALYSOINTIMENETELMÄT | 22 |
| 6.1 | Märkäjauhatuksen syötön analysointi | 22 |
| 6.2 | Märkäjauhatuksen aikana otetut näytteet | 22 |
| 6.3 | Märkäjauhatuksen poiston analysointi | 22 |
| 6.4 | Määrittämenetelmät | 23 |
| 6.4.1 | TSM-menetelmä (Alisävy ja aggregaattiluku) | 23 |
| 6.4.2 | XRF-röntgenfluoresenssi..... | 23 |
| 6.4.3 | Fotostabiilisuus | 24 |
| 7 | KOKEIDEN SUORITUS | 25 |
| 7.1 | Toistettavuus..... | 25 |
| 7.2 | Märkäjauhatuskoe | 25 |
| 7.3 | Näytteenotto..... | 27 |
| 7.4 | Briketin valmistus | 27 |
| 7.5 | Tulosten esitys graafisesti..... | 28 |

| | | |
|-------|--|----|
| 7.6 | Märkäjauhatukset eri pigmenttipohjilla..... | 28 |
| 7.7 | Märkäjauhatukset eri jauhinkappaleilla..... | 29 |
| 7.8 | Märkäjauhatukset eri dispergointiapuaineilla..... | 30 |
| 8 | TULOKSET..... | 31 |
| 8.1 | Tulokset eri pigmenttipohjilla..... | 32 |
| 8.1.1 | Porin kalsinoinnin poistot..... | 32 |
| 8.1.2 | Eri tehtaiden kalsinoinnin poistot | 33 |
| 8.1.3 | Porin kalsinoinnin poisto ja kloridiprosessin polton poistot | 33 |
| 8.2 | Tulokset eri jauhinkappaleilla..... | 34 |
| 8.2.1 | Zirkoniumhelmet, jotka sisältävät 2 ja 5 % alumiinioksidia | 34 |
| 8.2.2 | Kaoliinihelmet ja ZSA-helmet..... | 35 |
| 8.2.3 | Muut helmet | 35 |
| 8.3 | Tulokset eri dispergointiapuaineilla..... | 36 |
| 9 | TULOSTEN ARVIOINTI..... | 37 |
| 10 | JOHTOPÄÄTÖKSET | 40 |
| | LÄHTEET | 42 |

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli määrittää Sachtleben Pigments Oy:n tuotekehityslaboratoriossa titaanidioksidipigmentin märkäjauhatusparametrien vaikutusta jauhatustapahtumaan laboratorio-olosuhteissa ja hyödyntää tuloksia parhaiden mahdollisten märkäjauhatusolosuhteiden löytämiseksi tehtaalla. Työn muuttujiksi määritettiin jauhattavat pigmenttipohjat, jauhinmateriaali ja sen koko sekä erilaiset dispergointiapuaineet.

Työn kokeellinen osuus tehtiin laboratoriossa varta vasten kehitetyllä laitteistolla ja menetelmällä. Märkäjauhatuskokeista saadut näytteet analysoitiin ja tulosten perusteella tarkasteltiin muuttuneiden parametrien vaikutusta jauhatustulokseen. Tuloksista piirrettiin graafisia esityksiä ja niiden perusteella tehtiin lisäkokeita. Huomiota kiinnitettiin erityisesti pigmentin alisävyyn, aggregaattilukuun, kemialliseen koostumukseen sekä fotostabiilisuuteen. Pigmentin alisävyä ja aggregaattilukua kuvattiin märkäjauhatusajan suhteen, fotostabiilisuutta ja Al-, Si- sekä Zr-pitoisuuksia havainnollistettiin pylväsdiagrammeilla.

Työn tuloksia on verrattu tehtaan parametreilla saatuihin tuloksiin, jotka asetettiin vertailustandardeiksi kaikille mittauksille. Tulokset jaettiin erilaisiin osakokonaisuuksiin, jotta niiden käsittely olisi helpompaa.

2 SACHTLEBEN PIGMENTS OY

Sachtleben Pigments Oy on johtava valkopigmenttien ja funktionaalisten lisäaineiden valmistaja, jonka kolme tuotantolaitosta sijaitsevat Duisburgissa ja Krefeldissä Saksassa sekä Suomessa Porissa, Kaanaan teollisuuspuistossa. Yrityksen omistaa Rockwood Holdings Inc., joka on noin 10 000 henkilöä työllistävä maailmalaajuinen kemian alan erikoistuotteita valmistava yritys. Sachtlebenillä on henkilöstöä noin 2200, joista Porin tehtaalla työskentelee noin 550. Sachtlebenin markkinaosuus on kasvanut sen yhdistyttyä 2008 Kemira Pigmentsin ja 2012 Cronoxin kanssa. Vuonna 2013 Kemira myi osuutensa ja nyt yritys on 100 prosenttisesti amerikkalaisen Rockwood Holdings Inc:n omistuksessa.

Porin tehtaalla valmistetaan titaanioksidipigmenttiä erilaisiin käyttötarkoituksiin, kuten maali-, painoväri-, kosmetiikka-, lääke- ja elintarviketeollisuuden tarpeisiin. Lisäksi valmistetaan ferrosulfaattia jäteveden puhdistukseen, sementti-, rehu- ja lannoiteteollisuuden käyttötarkoituksiin, rautaoksidipigmenttien raaka-aineeksi sekä juomaveden puhdistuskemikaalien valmistukseen. Kaanaan teollisuuspuistossa toimivat Sachtlebenin lisäksi myös Eckart Pigments Ky, Kemira Oyj ja Porin Prosessivoima Oy.



Kuva 1 Kaanaan teollisuuspuisto /1/

Porin tehdas tuottaa titaanidioksidia sulfaattiprosessilla, 130 000 tonnin kapasiteetilla. Tuotannosta noin 95 % menee vientiin, jota tukee Porin sataman läheinen sijainti. Yrityksellä on DQS:n myöntämät laadunhallinta-, ympäristö- sekä työterveys- ja turvallisuussertifikaatit: ISO 9001, ISO 14001 sekä BS OHSAS 18001. /1,2/

3 TITAANIDIOKSIDI

3.1 Titaani alkuaineena

Titaani (Ti-22) on maankuoren yhdeksänneksi yleisin alkuaine, jota se sisältää noin 0,6 %. Se on hopeanvärinen, kevyt metalli, joka kuuluu alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä ns. siirtymäalkuaineisiin. Titaanin yleisin hapetusluku on +IV, mutta se voi saada alempiakin valensseja, kuten +III. Keveytensä ansiosta sitä käytetään esimerkiksi lentokoneteollisuudessa. Lisäksi se omaa hyvän kemiallisen kestävyysden. Titaani esiintyy luonnossa vain yhdisteinä, ei koskaan puhtaana alkuaineena.

Titaanidioksidipigmentin valmistuksen kannalta tärkeimmät luonnossa esiintyvät titaanimuodot ovat ilmeniitti, sekä luonnon rutiili ja anataasi. Ilmeniitti, FeTiO_3 , sisältää aina jonkin verran epäpuhtauksia ja sen koostumus vaihtelee sijainnin mukaan. Ilmeniittirikasteen TiO_2 -pitoisuus voi vaihdella 45 ja 60 % välillä. Myös rutiilin ja anataasin puhtaus luonnossa vaihtelee. Lisäksi tunnetaan kolmas titaanioksidin allotrooppinen muoto, brookiitti, mutta sillä ei ole kaupallista merkitystä. Rutiili- ja anataasiesiintymät ovat ilmeniittiä huomattavasti harvinaisempia.

Titaani muodostaa myös erilaisia suoloja, kuten titaanitetrakloridia TiCl_4 ja titanyylisulfaattia TiOSO_4 . Edellistä käytetään esimerkiksi valmistettaessa titaanidioksidipigmenttiä kloridimenetelmällä ja orgaanisten titaaniyhdisteiden valmistuksessa. Orgaanisia titaaniyhdisteitä käytetään kemiantekniikan apuaineina. Titanyylisulfaattia muodostuu sulfaattiprosessin välituotteena. Pigmentin valmistusprosessien välivaiheissa muodostuu myös hydratoituneita titaanioksideja. Epäorgaanisia titanaatteja käytetään mm. erikoiskeraameissa. /3/

3.2 Titaanidioksidi

Titaanidioksidi on valkoista, epäorgaanista jauhetta, joka on stabiili, myrkytön, vaikeasti liukeneva ja hyvän lämmönkeston omaava aine. Sillä on erittäin hyvä valonsirontakyky, joka johtuu sen suuresta taitekertoimesta (suurempi kuin millään muulla valkoisella kiteisellä aineella), sekä hyvä kemiallinen kestävyys. Korkeisiin lämpöti-

loihin kuumennettaessa titaanidioksidi voi saada sinertävän värin happivajauksen myötä. Se on tärkein epäorgaaninen pigmentti ja erilaisina pigmenttituotteina sillä on useita eri käyttökohteita maaleissa, painoväreissä, papereissa, muoveissa ja tekstiileissä, pesuaineissa, lääkkeissä, kosmetiikassa, elintarvikkeissa sekä keramiikassa. /3,4,5/

Taulukko 1 Rutiilin ja anataasin fysikaaliset ominaisuudet /4/

| | RUTILI | ANATAASI |
|----------------------------------|---------------|--------------------|
| Tiheys (g/cm³) | 4,2 | 3,9 |
| Kovuus (Mosh) | 6-7 | 5,5-6 |
| Taitekerroin | 2,75 | 2,5 |
| Sulamispiste (°C) | 1855 | muuttuu rutiiliksi |

3.3 Pigmentin ominaisuuksia

Seuraavassa on kuvattu valmiin pigmentin eri ominaisuuksia lyhyesti.

3.3.1 Hiukkaskoko

Hiukkaskoko on pigmenttitekniikassa tärkeä suure. Se käsittää sekä yksittäisiä kiteitä että niistä muodostuneita agglomeraatteja, eli se on eri asia kuin kidekoko. Hiukkaskokoon vaikuttaa se, miten näyte on valmistettu, sekä mittausmenetelmä ja – laitteisto. Mittaus voidaan suorittaa kaupallisilla laitteilla, mutta tehtaan laboratoriossa on kehitetty myös omia menetelmiä. Absoluuttisesti oikeaa mittaustulosta on siis vaikeaa määrittää. Menetelmän tulee olla sellainen, että mitattu hiukkaskoko vastaa lopullisen käyttökohteen hiukkaskokoa. Hiukkaskoko voidaan määrittää näytteestä riippuen seula-analyysillä, sedimentaatiomenetelmillä, TSM-menetelmällä, fotonikorrelaatio-spektroskopiolla, laserdiffraktiolla tai grindometri-testillä. /3,8/

3.3.2 Värjäysvoima

Värjäysvoimalla, tai valkoisesta pigmentistä puhuttaessa vaalennuskyvyllä, tarkoitetaan pigmentin kykyä vaalentaa alun perin mustaa tai värillistä seosta. Titaanidioksidipigmentin vaalennuskyky on hyvä johtuen suuresta valon taitekertoimesta. Muita optisia ominaisuuksia ovat peittämiskyky ja opasiteetti. Jotta optiset ominaisuudet olisivat parhaita mahdollisia, on pigmentin hiukkaskoon oltava oikea ja dispergoituvuuden hyvä. Vaalennuskyky määritetään sekoittamalla pigmenttiä, mustaa pigmenttiä, epäorgaanista täyteainetta ja öljyä pastaksi ja mittaamalla värimittarilla. Pastan vaaleutta verrataan standardiin. Värjäysvoima saadaan myös TSM-menetelmällä. /3/

3.3.3 Alisävy

Alisävy voidaan määrittää samoilla mittauksilla, kuin vaalennuskyky. Pastan harmaan värin poikkeamaa siniseen tai ruskeaan standardista kutsutaan alisävyksi ja se määräytyy pigmentin hiukkaskoon mukaan. Kun väri poikkeaa ruskeaan, alisävyn arvo on tavoitearvoa suurempi (itseisarvo pienempi), kuten hiukkaskokokin. Kun alisävy poikkeaa siniseen, sen arvo on tavoitearvoa pienempi (itseisarvo suurempi), samoin hiukkaskoko. Tämä johtuu siitä, että pienet hiukkaset sirottavat voimakkaammin lyhytaaltoista sinistä ja suuret taas pitkäaaltoista punaista valoa. Tässä työssä sekä alisävy että aggregaattiluku on saatu laskennallisena tuloksena TSM-menetelmällä. /3/

3.3.4 Aggregaattiluku

Hiukkaskokojakauman ja kidekokojakauman erotus kertoo aggregaattien määrän pigmentissä. Mitä pienempi aggregaattiluku on, sitä paremmin märkäjauhatusta on onnistunut. Mitä paremmin jauhatusta on onnistunut, sitä lähempänä tuotteen hiukkaskoko on kalsinoinnissa muodostunutta kidekokoja.

3.3.5 Fotostabiilisuus

Pinnoittamaton titaanioksidi voi toimia fotokatalyyttinä erilaisissa väliaineissa. Orgaaniset yhdisteet hajoavat hiilidioksidiksi, kun ne altistetaan näkyvälle valolle ja/tai UV-säteilylle. Tätä kutsutaan fotokatalyyttiseksi reaktioksi. Fotostabiilisuus ilmaisee kyseisen reaktion tehottomuutta ja sitä on kuvattu tässä työssä asetonin muuttumisnopeutena tunnissa (ppm/h). Fotostabiilisuus on aineen valonsietokyvyn mitta ja on fotoaktiivisuuden vastakohta. /11/

4 PIGMENTIN VALMISTUS

4.1 Sulfaattiprosessi

Koska Porissa on käytössä sulfaattiprosessi, keskittyy seuraava prosessikuvaus Porin tehtaan tuotantoprosessiin. Sulfaattiprosessi on kuitenkin yleisesti käytössä myös muualla.

Raaka-aineena käytetään erilaisia ilmeniittilaatuja. Ennen vuotta 1986 pääosa ilmeniittirikasteesta on tuotettu Suomessa. Nykyään kaikki raaka-aine tuodaan ulkomailta, pääasiassa Norjasta ja Australiasta. Toinen pääraaka-aine väkevä on rikkihappo, johon ilmeniitti liuotetaan.

Pigmentin valmistus aloitetaan kuivaamalla ilmeniitti tarpeen mukaan ja jauhamalla. Jauhettu ilmeniitti ja väkevä rikkihappo sekoitetaan suurissa reaktoreissa. Tapahtuva reaktio on voimakkaasti eksoterminen, ja sen käynnistys vaatii kuumennusta.



Käynnistyttyään reaktio etenee itsestään ja muodostuu kiinteä reaktiokakku, joka sisältää titaani- ja rautasulfaatteja. Reaktiosta haihtuu myös runsaasti vettä, jonka mukana on rikkihapposumua ja ilmeniittihiukkasia. Kaasunpesureilla estetään niiden pääsy ympäristöön. Reaktiomassa liuotetaan veden ja prosessista palautettujen happoliuosten seokseen.

Ilmeniitin koostumuksesta johtuen rauta on liuoksessa kolmearvoista ferrirautana. Jotta rauta saataisiin myöhemmin pestyä pois, se täytyy pelkistää kahdenarvoiseksi ferroraudaksi.



Pelkistys tapahtuu erillisissä pelkistyskoreissa romuraudan avulla. Jotta pelkistystila saadaan säilymään, pelkistys viedään niin pitkälle, että osa 4-arvoisesta titaanista

pelkistyy 3-arvoiseksi. Reaktiossa syntyvä 3-arvoinen titaani aiheuttaa liuokselle tumman, lähes mustan, värin.



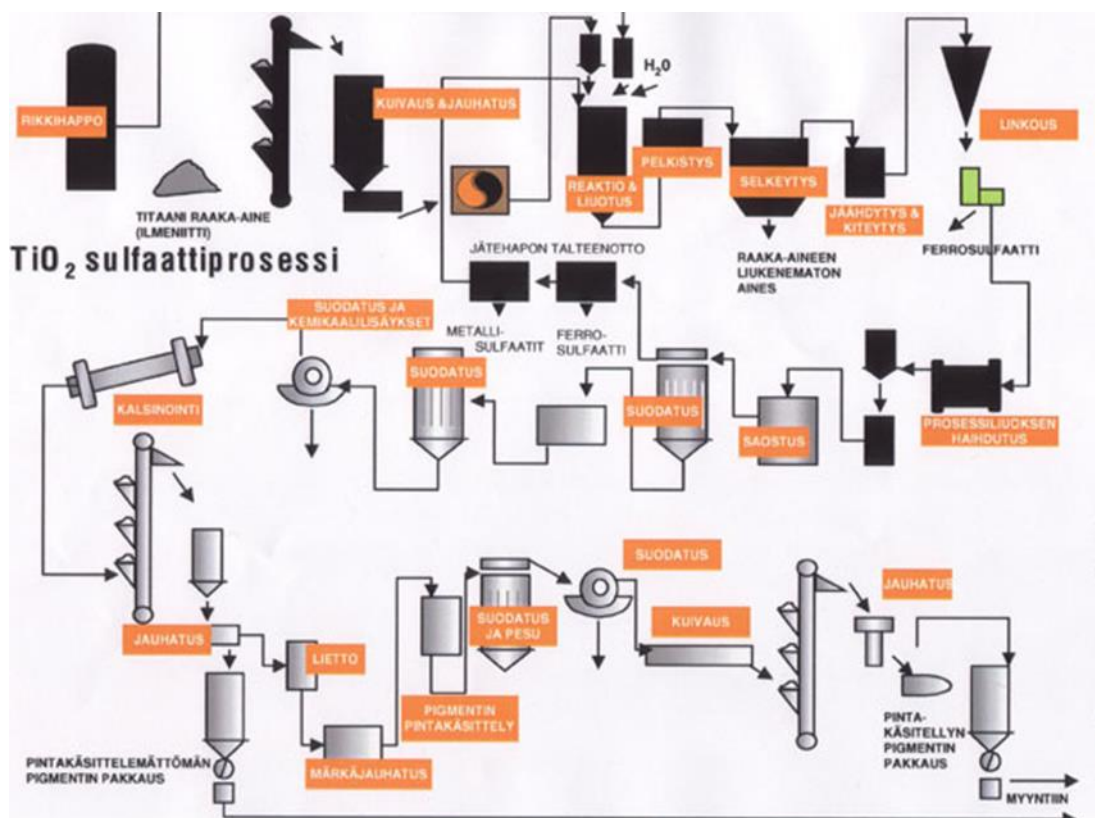
Pelkistetty liuos selkeytetään ja suodatetaan, liukoisen titaatin talteen saamiseksi ja reagoimatta jääneiden kiintoaineiden poistamiseksi. Ylite jäähdytyskiteytetään, jolloin suuri osa raudasta kiteytyy turkoosina ferrosulfaattina $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Kiteet erotetaan sakeuttamalla ja linkoamalla. Ferrosulfaatti on pigmentin valmistuksen merkittävä sivutuote ja sillä on useita eri käyttökohteita.

Ferrosulfaattikiteiden poiston jälkeen liuos väkevöidään tyhjiöhaidutuksella seuraavan saostusvaiheen vaatimaan väkevyyteen. Saatu liuos saostetaan oksidihydraattina hydrolyysillä saostussäiliöissä. Saostuksessa tumma liuos muuttuu valkoiseksi titaanioksidihydraattiliemeksi. Tässä vaiheessa määräytyy myös, onko lopputuote muodoltaan rutiilia vai anataasia. Saostusta ohjataan ns. ytimillä. Saostuma suodatetaan emäliuoksesta, johon rikkihappo ja sulfaatit jäävät. Saostuma pestään monivaiheisella pesulla. Pesua tehostetaan pelkistävillä aineilla, joiden avulla raskasmetallipitoisuudet saadaan alhaisiksi. Jäljelle jäänyttä liuosta kutsutaan jätehapoksi, joka väkevöidään tyhjiöhaidutuksella. Väkevöity, noin 70 prosenttinen happo, on riittävän puhdasta uudelleen käytettäväksi ilmeniitin liuotukseen. Osa palautetaan myös reaktiomassan liuotukseen.

Pestyyn massaun lisätään erilaisia apuaineita, joilla on myös vaikutusta siihen, onko tuote rutiilia vai anataasia. Lisäyksen jälkeen se kalsinoidaan suurissa, pyörivissä uuneissa. Uunit kuumentetaan propaanikaasulla jopa $1000\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilaan. Ensin massa kuivuu, lämpötilan noustessa uunin loppupäätä kohden kiteet kasvavat lopulliseen kokoonsa ja muotoonsa. Pääasiallinen tuote on rutiilia, jonka kidekoko vaihtelee välillä $0,18\text{--}0,25\text{ }\mu\text{m}$. Anataasikiteet ovat hieman pienempiä, noin $0,15\text{--}0,20\text{ }\mu\text{m}$.

Uunista tulevat titaanidioksidirakeet jäähdytetään ja jauhetaan. Rutiililaatu vasarajauhetaan, jonka jälkeen se jälkikäsitellään dispergoimalla veteen dispergointiapuaineiden avulla sekä märkäjauhamalla hienousasteen kasvattamiseksi lähes yksittäisten kiteiden tasolle. Primääriset kiteet eivät jauhaudu. Märkäjauhettu liete siirretään kä-

sittelysäiliöihin, joissa kiteiden pinnalle voidaan saostaa haluttuja alumiini- ja pii-ym. yhdisteitä. Liete suodatetaan ja vesiliukoiset suolat pestään pois. Kakku kuivataan ja agglomeraatit hienonnetaan autogeenisella suihkujauhatuksella. Ennen kuivasta pestyyn kakkuun voidaan lisätä orgaanisia dispergoituvuutta parantavia yhdisteitä. Suihkujauhatuksen jälkeen tuote on valmis pakattavaksi asiakkaan toivomusten mukaan. Anataasilaadut jauhettaan rengasmyllyillä tai märkäjauhatusmyllyillä.



Kuva 2 Sulfaattiprosessi /12/

Kuten huomattiin, sulfaattiprosessi koostuu lähes kahdestakymmenestä yksikköprosessista. Lisäksi tuotantoon liittyy lukuisia määriä erilaisia sivuoperaatioita, kuten useat eri laboratoriot, rikkihappotehdas, väkevöintilaitos, vesilaitos, voimalaitos, jäteveden puhdistus sekä erilaiset tekniset toiminnot. /3,5/

4.2 Kloridiprosessi

Kloridiprosessi vaatii raaka-aineelta korkeampaa titaanioksidipitoisuutta kuin sulfaattiprosessi, tavallisimmin käytetään rutiilia. Valmistusprosessi alkaa titaaniraaka-aineen kloorauksella nestemäiseksi titaanitetrakloridiksi TiCl_4 . Puhdistuksen jälkeen se hapetetaan titaanidioksidiksi kaasufaasissa. Pigmentti jälkikäsitellään samalla tavalla kuin edellä kuvatussa sulfaattiprosessissa. Asiakkaan kannalta ei ole merkitystä, onko pigmentti valmistettu sulfaatti- vai kloridimenetelmällä. Molemmilla menetelmillä pystytään valmistamaan erittäin korkeatasoisia tuotteita. /3/

Taulukko 2 Sulfaatti- ja kloridiprosessin vertailu /4/

| | SULFAATTIPROSESSI | KLORIDIPROSESSI |
|---|---|---|
| Pääraaka-aine | ilmeniitti (-rikaste) väkevä rikkihappo | ilmeniittirikaste kloorikaasu |
| Pääraaka-aineiden reaktiotuote | liukoiset titaani- ja rautasulfaatit | TiCl_4 , FeCl_3 |
| TiO_2-kiteiden muodostaminen | 1. FeSO_4 :n erotus omaksi tuotteeksi 2. TiOSO_4 :n hydrolyysi (saostus) 3. titaanihydraatin puhdistus 4. titaanihydraatin kalsinointi TiO_2 :ksi (n.1000 °C) | 1. TiCl_4 :n puhdistus tislamalla 2. TiCl_4 :n poltto TiO_2 :ksi (>1000 °C) |
| TiO_2-kiteiden jauhatus | tyypillisesti märkäjauhatus (optisten ominaisuuksien parantaminen, hiukkaskoon pienentäminen) | |
| TiO_2-kiteiden pinnoitus | esim. Al_2O_3 ja Al_2O_3 - SiO_2 (säänkeston ja optisten ominaisuuksien parantaminen) | |
| Tuotteen kuivaus | | |
| Tuotteen loppujauhatus | suihkujauhatus (optisten ominaisuuksien parantaminen, hiukkaskoon pienentäminen) | |

5 PIGMENTIN KUIVAJAUHATUS, DISPERGOINTI JA MÄRKÄJAUHATUS

Jauhatuksen tarkoituksena on hajottaa kalsinoinnissa syntyvistä pigmenttiaggregaateista yksittäiset kiteet mahdollisimman täydellisesti. Kuivajauhatusen tarkoituksena on pigmentin valmistuksessa rutiililaaduilla hienontaa vasaramyllyllä, ja anataasilaaduilla rengasmyllyllä, osittain sintrautuneet pigmenttiagglomeraatit kalsinoinnin jälkeen riittävän hienoksi ennen märkäjauhatusta. /6,8/

5.1 Dispergointi

Kuivajauhatusen jälkeen pigmenttipohja dispergoidaan eli lietetään veteen (kemiallisesti puhdistettu) sopivia dispergointiainepuaineita apuna käyttäen noin 850 g/l sakeuteen. Dispergoinnin tarkoituksena on muodostaa kunkin pigmenttilaadun märkäjauhatuseseen parhaiten sopiva liete, jolla on määrätty sakeus ja pH sekä näiden myötä oikea viskositeetti. Dispergoimalla märkäjauhatusesta saadaan mahdollisimman tehokas. Dispergoinnin onnistumisen edellytyksenä on, että pigmentti on kuivajauhettu hyvin ja että se ei sisällä liikaa liukoisia suoloja. Liukoisten suolojen korkea pitoisuus johtuu useimmiten kalsinoinnin poiston liian korkeasta kaliumsulfaattipitoisuudesta (K_2SO_4) ja lisää dispergointiainepuaineiden kulutusta, jotta saavutetaan oikea pH. Ilman dispergointiainepuaineita liete puuroutuu jo 350–400 g/l sakeudessa, kun hiukkaset muodostavat lietteen läpi ulottuvan verkkoutuman. /6,8/

Lietteen ominaisuuksilla, erityisesti viskositeetilla ja kiintoainepitoisuudella, on merkitystä jauhautumisen kannalta. Viskositeettiin vaikuttavat lietteen kiintoainepitoisuus, kiintoaineen hiukkaskoko, dispergointiainepuaineet, lämpötila, sekoittimen pyörimisnopeus ja suolapitoisuus. /6,8/

5.2 Märkäjauhatusmyllyn toiminta

Märkäjauhatuseseen käytetty mylly on pystysuora, tiilillä vuorattu teräksinen sylinteri, joka on täytetty jauhinmateriaalilla. Myllyn keskellä oleva akseli pyörittää lähes sylinterin halkaisijan kokoisia, polyuretaanista valmistettuja jauhatuskiekkoja, joita

on jokaisessa myllyssä 13 kappaletta. Kiekoilla saadaan aikaan kerrosvirtauksia, joka on jauhatuksen perusedellytys. Koska jauhinkappaleet ovat raskaampia kuin pigmenttihiukkaset, ne saavat myllyssä eri nopeuden. Nopeuseron ansiosta muodostuu kappaleiden ja hiukkasten välille puristus- ja leikkausvoimia, jotka aikaansaavat jauhautumisen. Myllyn täyttöaste on ylimmän kiekon yläpuolelle. /6,8/

Märkäjauhatustapahtumassa valmiiksi dispergoitu pigmenttiliete syötetään syöttöpumpulla jauhatusmyllyn alaosaan. Syöttömäärä vaikuttaa energiankulutukseen ja itse märkäjauhatustulokseen, koska virtausolosuhteet myllyssä muuttuvat syöttömäärän muuttuessa. Pigmenttiliete virtaa myllyssä ylöspäin. Sylinteriosassa lietteen joukkoon lisätään vettä, jolloin liete laimenee. Sylinteriosassa pigmentti jauhautuu lähes täydellisesti, jolloin jauhatuksen mekaaninen energia muuttuu lämpöenergiaksi. Tämän takia lietettä jäähdytetään ennen jauhatusta. Laimennettu liete nousee myllyn kartionmuotoiseen selkeytysosaan. Lietteen laimentuessa sen viskositeetti laskee ja jauhainmateriaali sekä jauhautumattomat pigmenttikappaleet laskeutuvat takaisin sylinteriosaan. Pigmenttiliete virtaa ylivuotona kartiossa olevista ylivuotoaukoista kokoojaputkistoon ja sieltä varastosäiliöön. /6,8/

Märkäjauhaminen voidaan tehdä kahdessa vaiheessa, jolloin kuitenkin jauhautuminen tapahtuu pääasiassa ensimmäisessä vaiheessa. Kun märkäjauhatusta on kaksivaiheinen, ensimmäisen vaiheen poisto johdetaan välivarastosäiliön kautta uudelleen toisen vaiheen myllyyn. Ensimmäisen vaiheen poiston sakeus on 450 kg/m^3 ja jälkimmäisen noin 300 kg/m^3 . Jauhatuksen tehontarve riippuu kiekkojen pyörimisnopeudesta, lietteen sakeudesta, dispersioasteesta, syötön määrästä sekä jauhinkappaleiden määrästä ja sitä seurataan valvomossa jatkuvasti. Jauhinkappaleet kuluvat jauhatuksessa ja niitä lisätään myllyyn tarpeen mukaan. Myös myllyjen jauhatuslaikat kuluvat. Vaikka polyuretaani on hyvin kimmoisaa ja mekaanista kulutusta kestävä materiaalia, se lisäpolymeroituu korkean lämpötilan takia ja menettää kimmoisuutensa muuttuen hauraaksi. /6,8/

Paras mahdollinen märkäjauhatustulos saadaan säätämällä syöttömäärä sekä syötön ja poiston sakeudet tavoitearvoonsa. Korkea sakeus edistää jauhautuvuutta, kun taas matalammalla sakeudella saadaan jauhinkappaleet pysymään myllyssä paremmin. Jauhatustulos onkin kompromissi mm. sakeuden suhteen. Myllyssä on lisäksi oltava

riittävä määrä jauhatusmateriaalia. Syötön ja poiston lämpötilat on pidettävä sopivina lisäämällä tarvittaessa jäähdytystehoa. Kun olosuhteet ovat sopivat, on mahdollista saavuttaa myös jauhatustehon tavoitearvo. Märkäjauhatuksella saadaan pigmentti lähes yksikiteiseksi ennen käsittelyä. /6,8/

5.3 Jauhinkappaleet

Jauhinmateriaalin ominaisuudet, kuten helmikoko, kovuus ja tiheys vaikuttavat jauhaantumiseen. Jauhinkappaleet voidaan jakaa valmistustavan ja – materiaalin mukaan. /8/

5.3.1 Keraamiset jauhinkappaleet

Keraamisia jauhinhelmiä voidaan valmistaa kahdella eri valmistusmenetelmällä. Sintraamalla (sintering process) valmistetut helmet saavat muotonsa aikaisemmassa vaiheessa, esimerkiksi granuloinnalla tai puristamalla, jonka jälkeen helmet tiivistetään diffuusiolla ja uunissa korkeassa lämpötilassa, jolloin saavutetaan lopulliset mekaaniset ominaisuudet. Lämpötila ja sen muutos vaihtelee käytetyn materiaalin mukaan, esimerkiksi 1350 °C:sta 1700 °C:een. /7/

Myös sulatusprosessilla (fused process) voidaan valmistaa keraamisia jauhinkappaleita. Raaka-aineet kuumennetaan sulaksi ja homogenisoidaan uunissa yli 2000 °C:een lämpötilassa. Sulasta muodostetaan pisaroita, jotka pudotetaan väliainekerroksen (esim. ilma) läpi, jolloin kappaleiden muoto muuttuu venyvyyden ansiosta pallomaiseksi. Pudotessaan väliaineessa kappaleet jäähtyvät ja stabiloituvat ennen pohjaa. /7/

Sulatusprosessilla valmistetuilla jauhinhelmillä on eräitä haittapuolia: valmistusmenetelmän vuoksi kappaleet saattavat sisältää ilmakuplia, jolloin niiden ominaispaino pienenee. Kuplat voivat aiheuttaa jauhinkappaleiden hajoamista jauhatusprosessissa ja edelleen kontaminaatioita jauhettavaan tuotteeseen. Putoamisvaiheen aikana pienemmät ja isommat kappaleet voivat myös tarttua kiinni toisiinsa muodostaen ”satelliitteja”. Jauhatuksessa pienet kappaleet voivat irrota suurten pinnalta ja taas konta-

minoida tuotteen tai tukkia myllyn ulostulon. Lisäksi kappaleiden homogeenisuus voi muuttua ja faasit voivat erottua toisistaan, jolloin kappaleiden sisäisiin rakenteisiin voi muodostua virheitä. Tällöin kappaleiden mekaaninen kestävyys huononee. /7/

Sulatusprosessista aiheutuneet mahdolliset viat voidaan suurilta osin välttää valmistamalla helmet sintraamalla, joka tosin vaatii monivaiheisemman valmistusprosessin ja materiaalin esikäsittelyn, ennen varsinaista sintraustapahtumaa. Tuotantokustannukset ovat lisäksi korkeammat, mutta näin voidaan saada lähes virheettömiä jauhinkappaleita, varsinkin kun käytetään sol-gel-prosessia. /7/

5.3.2 Lasiset jauhinkappaleet

Lasihelmiä voidaan valmistaa myös erilaisin menetelmin. Yksi niistä on sulatusprosessi (smelting process), jossa kaikki raaka-aineet sulatetaan uunissa jopa 1400–1600 °C:een lämpötilassa. Korkea lämpötila on välttämätön homogeenisen seoksen muodostumiselle. Menetelmä on samankaltainen, kuin keraamisia helmiä valmistettaessa, mutta lasisulasta helmet on mahdollista muotoilla lisäksi muoteilla tai puristamalla. /7/

Toinen valmistustapa lasihelmille on käsitellä lasirakeita pyörivissä uuneissa. Korkeassa lämpötilassa, 800–1100 °C, lasikappaliiden pinta pehmenee ja pyörivän uunin ansiosta kappaleet muotoutuvat pallomaisiksi. /7/

Kaikilla lasisilla jauhinhelmillä on amorfinen sisärakenne ja ne ovat läpinäkyviä. Väri riippuu lasin materiaalista ja uunin polttoilman koostumuksesta. /7/

5.3.3 Metalliset jauhinkappaleet

Jauhinkappaleita voidaan valmistaa myös erikokoisia ja -muotoisia erilaisista metalleista ja lejeeringeistä (esim. teräs) käyttökohteen ja -tarkoituksen mukaan.

5.4 Märkäjauhatusprosessin seuranta ja laadun analysointi

Märkäjauhatusessa syötöstä seurataan tarvittaessa rutiilipitoisuutta, sakeutta, pH:ta ja viskositeettia. Ensimmäisen ja toisen märkäjauhatusvaiheen myllyjen toimintaa seurataan viikoittain TSM-määrityksellä myllyjen poistosta. Lisäksi käsittelyjen syötöstä tehdään TSM-määritys, sekä rutiilipitoisuuden, kirkkauden ja alisävyyn mittaukset. Lähes kaikilla tuotteilla tärkein seurattava ominaisuus on alisävy. Jos tuotteen rutiilipitoisuus on liian suuri, tuote on kovaa ja huonosti jauhautuvaa. Märkäjauhatusen virheet näkyvät lähes kaikissa lopputuotteen ominaisuuksissa, kuten kirkkaudessa, värjäysvoimassa, alisävyssä, peittokyvyssä, kiillossa ja dispergoitumisessa.

/6,8/

6 MÄRKÄJAUHATUSNÄYTTEIDEN ANALYSOINTIMENETELMÄT

Työssä otettiin näytteitä märkäjauhatuksen eri vaiheista ja eri näytteistä analysoitiin haluttuja ominaisuuksia. Seuraavassa on eritelty, mitä näytteitä mistäkin märkäjauhatuksen vaiheesta on otettu, miten ne on analysoitu ja millaisia analyysimenetelmiä on käytetty.

6.1 Märkäjauhatuksen syötön analysointi

Tässä työssä määritettiin jauhatuksen syötöistä (ns. pigmenttipohjat) TSM-määrittelyksellä pigmentin Al-, Si- ja Zr-pitoisuudet sekä osasta fotostabiilisuus, jotta märkäjauhettujen näytteiden tuloksia voitaisiin verrata jauhamattomien vastaaviin. Lietteen sakeus oli työohjeen mukainen ja tarvittavan dispergointiapuaineen määrä laskettiin. Lietteen viskositeetti arvioitiin visuaalisesti ja pH mitattiin tarvittaessa.

6.2 Märkäjauhatuksen aikana otetut näytteet

Märkäjauhatuksen aikana otettiin näytteet 15, 30 ja 45 minuutin kohdalla fysikaaliseen laboratorioon TSM- ja Malvern Mastersizer-määrittelyksiin. Märkäjauhatuksen kokonaisaika oli 45 minuuttia. Joidenkin pohjanäytteiden kohdalla tehtiin jauhatus vaiheittain niin, että kokonaisjauhatusajat olivat 15, 30 ja 45 minuuttia, joista määritettiin Al-, Si- ja Zr-pitoisuudet.

6.3 Märkäjauhatuksen poiston analysointi

Märkäjauhatuksen loputtua otettiin näyte TSM- ja Malvern Mastersizer-määrittelyksiin suoraan poistolietteestä. Dispergointiapuaine pestiin pois osasta poistolietettä ja pestystä näytteestä määritettiin fotostabiilisuus. Loppu poistoliete kuivattiin uunissa, ja kuivatusta lietteestä mitattiin XRF-määrittelyksellä Al-, Si- ja Zr-pitoisuudet.

6.4 Määritysmenetelmät

Seuraavassa on lyhyesti esitelty niiden ominaisuuksien määritysmenetelmiä, joita käsiteltiin työn tuloksina.

6.4.1 TSM-menetelmä (Alisävy ja aggregaattiluku)

TSM-menetelmällä (Turbidity Spectrum Method, KP-MM-015) voidaan määrittää TiO_2 -pigmentin hienousaste spektrofotometrisesti määrittämällä hyvin laimean vesilietteen turbiditeettispektristä (SFM-spektri) eli läpi menneen valon spektristä hiukkaskokojakauma aallonpituusalueella 190 nm-1100 nm yhden nanometrin välein. Menetelmällä saadaan myös määritettyä laskennallinen alisävy, värjäysvoima ja kiilto. TSM-menetelmällä tarkoitetaan tässä SFM-spektrin määritystä PC-ohjatulla SFM-mittausjärjestelmällä ja sitä seuraavalla TSM-laskennalla. TSM-menetelmä laskee T-matriisia hyväksi käyttäen pigmenttipartikkeleiden hiukkaskoon ja niiden jakauman, sekä muita tilastollisia suureita, kuten aggregaattiluvun, olettaen ne kiinteiksi pyörähdysellipsoideiksi. /9,13/

6.4.2 XRF-röntgenfluoresenssi

Menetelmällä (KP-MM-016) voidaan määrittää TiO_2 -tuotteiden ja -lietteiden eri komponenttien pitoisuuksia röntgenfluoresenssilla näytteestä puristetusta briketistä. Seuraavat alkuaineet on mahdollista määrittää ja tulokset ilmoitetaan oksideina ja niiden painoprosentteina tai massakonsentraatioina mg/kg: SiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , Sb_2O_3 , K_2O , P_2O_5 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 sekä tietyistä tuotteista eräitä muita alkuainepitoisuuksia. Pitoisuudet saadaan mittaamalla näytteessä olevien alkuaineiden aiheuttama ominainen fluoresenssisäteilyn intensiteetti, kun sitä säteilytetään röntgensäteilyllä. /10/

6.4.3 Fotostabiilisuus

Fotostabiilisuusmittauksessa (KP-MM-675) seurataan fotokatalyyttistä reaktiota, jossa isopropanoli hajoaa asetoniksi ja reaktion edetessä hiilidioksidiksi, ajan funktiona FTIR-spektrometrin avulla. Näyte altistetaan UV-säteilylle, joka aikaansaa reaktion. Fotostabiilisuus on kyseisen reaktion tehottomuuden mitta. Stabiilisuutta mitataan asetonin ja hiilidioksidin muodostumisnopeutta kuvaavalla suureella (ppm/h) sekä asetonin ja isopropanolin hajoamisnopeuksilla. Fotostabiilisuus arvioidaan hyväksi tai paremmaksi, kun se saa arvoja <100 ppm/h ja huonoksi arvoilla >300 ppm/h. /11/

Taulukko 3 Fotostabiilisuuden arviointi

| Acetone formation (ppm/h) | <20 | 20–100 | 100–300 | >300 |
|--|---------------|---------------|----------------|----------------|
| | Erinomainen | Hyvä | Keskiverto | Heikko |

7 KOKEIDEN SUORITUS

Tähän työhön liittyvät käytännön kokeet tehtiin Sachtleben Pigments Oy:n tuotekehityslaboratoriossa märkäjauhatuskokeille suunnitellulla laitteistolla ja muilla tarvittavilla laboratoriovälineillä. Kaikki kokeet suoritettiin annetun työohjeen mukaisesti tai sitä soveltaen muuttuvien parametrien mukaan. Muuttujina kokeissa olivat jauhattava kalsinoinnin poisto, jauhinmateriaali ja dispergointiapuaine.

7.1 Toistettavuus

Kaikki märkäjauhatuskokeet pyrittiin suorittamaan annetun työohjeen mukaisesti niin, että työn tuloksista saatiin mahdollisimman luotettavia ja toistettavia. Ensimmäiset jauhatuskokeet toistettiin, jolloin voitiin vertailla saatuja tuloksia ja todettiin että menetelmällä saadaan hyvin toistettavia tuloksia. Samalla harjoiteltiin laitteiden käyttöä, näytteenottoa ja loppunäytteiden käsittelyä.

7.2 Märkäjauhatuskoe

Aluksi valmistettiin ohjeen mukainen titaanidioksidiliete, jonka pitoisuus oli 800 g/l ja tilavuus sopiva käytettyyn jauhatussysteemiin. Lietteeseen punnittiin titaanidioksidia 137,3 g, tislattua vettä (TS-vesi) 138,9 g ja haluttu määrä dispergointiapuaineita, jonka määrä laskettiin prosentteina käytetyn titaanidioksidin määrästä. Jauhinkappaleita punnittiin kaksi kertaa lietteen massan verran tai vähintään aina sama tilavuus.

Jauhatuslaitteisto koostui ICA EUROSTAR-sekoittimesta, ja siihen kiinnitettävästä pyöreästä teflon-sekoituspäästä, joka koostui kahdesta päällekkäin olevasta levystä. Sekoituspää asetettiin teräksisen, lieriömäisen jauhatusastian sisään niin, että sen etäisyys astian pohjasta oli noin 0,5 cm ja niin, että se oli suorassa ja keskellä jauhatusastiaa (merkinnät sekoittimen telineessä). Jauhatusastia kiinnitettiin paikalleen kiristyspannalla. Tämä koejärjestely demonstroi varsinaista märkäjauhatusmyllyä tehtaalla.



Kuva 3 Koejärjestelyt laboratoriossa

Märkäjauhatuskoe suoritettiin seuraavan kaavan mukaan:

- dispergointiapuaine ja TS-vesi punnittiin ja kaadettiin jauhatusastiaan
- sekoitin käynnistettiin ja titaanidioksidi lisättiin kierrosten ollessa 1100 rpm
- titaanidioksidia dispergointiin ilman jauhinkappaleita viiden minuutin ajan kierrosten ollessa 700 rpm
- jauhinkappaleet kaadettiin systeemiin kierrosten ollessa 900 rpm, jonka jälkeen kierrokset nostettiin arvoon 2000 rpm ja käynnistettiin jauhatusajanotto
- kokonaisjauhatusaika oli 45 minuuttia
- jauhatuksen jälkeen liete seulottiin jauhinkappaleiden erottamiseksi ja laitteisto pestiin seuraavaa käyttökertaa varten.
- jauhatuksessa käytetyt helmet pestiin TS-vedellä ja kuivattiin

7.3 Näytteenotto

Märkäjauhatuksesta otettiin välinäytteet muovisiin kertakäyttökoeputkiin 15 ja 30 minuutin jauhatuksen jälkeen. Sekoittimen kierrokset laskettiin näytteen pipetoinnin ajaksi arvoon 1000 rpm ja nostettiin näytteenoton jälkeen takaisin arvoon 2000 rpm. Viimeinen näyte pipetoitiin 45 minuutin kohdalla, jonka jälkeen sekoitin pysäytettiin. Kertakäyttökoeputkiin merkittiin niiden sisältö ja ne toimitettiin analysoitavaksi fyysikaaliseen laboratorioon. Näytteistä tehtiin TSM-määritys.

Lietteen seulonnan jälkeen kaadettiin muovisiin sentrifugointiputkiin tarvittava määrä lietettä pestäväksi. Putkiin kaadetut näytteet pestiin lämpimällä TS-vedellä ja sentrifugoitiin. Tämä toistettiin kolme kertaa niin, että ylite kaadettiin pois putkesta, alite lietettiin spaattelilla uudelleen ja lisättiin puhdas TS-vesi. Kolmen sentrifugoinnin jälkeen alite kaavittiin haihdutusmaljaan ja kuivattiin lämpökaapissa. Näytteitä kuivattiin 105 °C:een lämpötilassa noin vuorokausi, tai kunnes ne olivat täysin kuivuneet. Kuivunut ja jäähtynyt näyte hierrettiin ja kaadettiin säilytysrasiaan. Näytteestä määritettiin fotostabiilisuus.

Loppu seulottu liete kaadettiin haihdutusmaljaan ja kuivattiin sellaisenaan 105 °C:een lämpötilassa noin vuorokausi, tai kunnes se oli kuivaa. Kuivunut ja jäähtynyt näyte hierrettiin ja kaadettiin säilytysrasiaan. Näytteestä puristettiin briketti, jonka koostumus määritettiin XRF-röntgenfluoresenssilla.

7.4 Briketin valmistus

Kuivatusta ja hierretystä pigmentistä valmistettiin briketit XRF-mittausta varten. Pigmenttiä laitettiin noin 5 grammaa muoviselle alustalle metallisen näytteenpitimen sisään. Näytepitimeen merkittiin näytteen tunnus. Pitimen (lieriö) sisälle, pigmentin päälle asetettiin metallinen mäntä, jonka jälkeen sitä puristettiin hydraulisella puristimella noin 2 tonnin paineella. Puristin vapautettiin hitaasti ja mäntä poistettiin varovasti. Briketin pinta tarkistettiin, sen tuli olla tasainen ja ehjä. Irtopigmentti puhdistettiin lieriön sisältä, jonka jälkeen briketit laitettiin niille tarkoitettuun rasiaan puhtaan paperin päälle niin, että lieriön sisälle jäävä, tutkittava pinta oli alaspäin.



Kuva 4 näytebriketti



Kuva 5 hydraulinen puristin

7.5 Tulosten esitys graafisesti

Fysikaalisen laboratorion saamista tuloksista piirrettiin graafiset esitykset halutulla tavalla. Graafeissa kuvattiin märkäjauhatusajan vaikutusta alisävyyn ja aggregaattilukuun viivadiagrammeilla sekä näytteiden fotostabiilisuutta ja Al_2O_3 -, SiO_2 - ja ZrO_2 -pitoisuuksia pylväsdiagrammein.

7.6 Märkäjauhatukset eri pigmenttipohjilla

Kloridiprosessin polton poistoissa (liite 1, taulukko 7) todettiin olevan hiekkaa, joka seulottiin liettämällä pohjaa, seulomalla liete $75\text{ }\mu\text{m}$:n seulalla ja kuivaamalla ja hienontamalla pigmentti uudelleen. Tämän jälkeen niitä käsiteltiin kuten sulfaattiprosessien kalsinoinnin poistoja. Koska lietteeseen lisättiin jo hiekan poiston yhteydessä dispergointiapuaineita, sitä ei lisätty enää varsinaisessa märkäjauhatuksessa uudelleen.

Eri pigmenttipohjien jauhatuksessa käytettiin jauhinkappaleina koko ajan samoja standardizirkoniumhelmiä ZirPro 0,4-0,6 mm. Helmiä punnittiin kaksi kertaa lietteen massan verran, eli 552,2 g. Dispergointiapuaineet valittiin jauhettavan pohjan ominaisuuksien mukaan ja pH säädettiin tarvittaessa sopivaksi. Jotkin pigmenttipohjat vaativat dispergoituakseen fosforikemikaalin läsnäolon.

Liitteessä 1 olevassa taulukossa on esitetty tutkitut pigmenttipohjat koenumeroineen. Kokeissa 1, 2, 3 ja 19 on käytetty dispergointiapuaineena MIPA:a (monoisopropanoliamiini). Kokeiden 4, 14 ja 21 pohjat vaativat pH:n säädön vahvasti emäksiseksi, jotta pigmentti dispergoitui. pH:n säätö tapahtui sopivan väkevyisellä NaOH-liuoksella. Kokeiden 4 ja 20–23 pigmenttipohjat vaativat myös fosforikemikaalilisäyksen, jonka pitoisuus on laskettu P_2O_5 :nä.

7.7 Märkäjauhatukset eri jauhinkappaleilla

Kun muuttuvana parametrina olivat jauhinkappaleet, materiaali ja koko, käytettiin koko ajan jauhettavana pigmenttipohjana samaa, tehtaalta 21.11.2012 haettua RDI-pohjaa (RDI, 41 UP), joka oli vasarajauhettua. Dispergointiapuaineena käytettiin MIPA:a, jota punnittiin 0,3 % pigmentin massasta eli 0,41 g. Jauhinkappaleet olivat sekä keraamisia että lasisia ja niiden koko vaihteli 0,3 ja 0,7 mm välillä. Helmien valmistaja vaihteli.

Liitteessä 1 taulukossa 8 on esitetty erilaiset jauhinkappaleet, joita työssä tutkittiin. Huomataan, että kokeen 9 helmet olivat liian isoja kyseiseen koeyhteeseen, ne tukivat koko systeemin eikä niillä jauhettu ollenkaan. Tämän perusteella ei myöskään kokeiltu enää muita saman kokoluokan helmiä. Kokeen 11 helmillä oli ensin hieman ongelmia, koska ne ”kolisivat”, mutta kun helmien lisäyksen aikana heiluteltiin sekoitinta, helmet saatiin putoamaan pois jauhatuspään ylimmän kiekon päältä ja ”kolina” loppumaan, jolloin saatiin onnistunut koe.

Aiempiin tutkimuksiin perustuen, valmistettiin lasihelmillä tehdyssä kokeessa vain sakeudeltaan 600 g/l liete, johon punnittiin pigmenttiä 103 g, TS-vettä 147,1 g ja

helmiä 375 g. Lisäksi MIPA-dispergointiapuainetta lisättiin hieman enemmän kuin tavallisesti, 0,5 % pigmentin massasta.

7.8 Märkäjauhatukset eri dispergointiapuaineilla

Kun märkäjauhatuksissa käytettiin eri dispergointiapuaineita, käytössä oli koko ajan sama RDI-pohja kuin eri jauhinkappaleita testattaessa. Dispergointiaineet olivat orgaanisia aineita, joiden molekyyliketjun pituudet poikkesivat toisistaan.

Liitteessä 1 Taulukossa 9 on lueteltu työssä käytetyt dispergointiapuaineet, joita lisättiin lietteeseen kuten MIPA:a, eli 0,3 % pigmentin massasta. Dispergointiapuaineilla tehtiin 45 minuutin märkäjauhatusta ja pH mitattiin ennen jauhatusta ja jauhatuksen jälkeen, ja todettiin, että jokaisella jauhatuksella se laski noin 0,1 yksikön verran. Alla olevassa taulukossa on esitetty työssä tutkittujen, dispergointiapuaineiden ominaisuuksia.

Taulukko 4 Dispergointiapuaineiden ominaisuuksia

| | Dispergointiaine1 | Dispergointiaine2 | Dispergointiaine3 |
|--|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| koostumus | Polyakryylihapo | Akryylihapo (patentoitu) | Polyakryylihapo, isopropanoli |
| CAS-numero | 9003-01-4 | | 9003-01-4, 67-63-0 |
| väri | kirkas väritön – vaalean keltainen | kirkas väritön – vaalean keltainen | vaalean keltainen |
| pH (25 °C) | 2,5–2,7 | 3,0–3,5 | 2,1–2,5 |
| kiehumispiste (°C) | n. 100 | >100 | >93 |
| tiheys (g/cm³) | n. 1,2 | n. 1,2 | n. 1,2 |
| viskositeetti, dyn. (25 °C, cP) | n. 300 | <600 | n. 500–800 |
| vaarallisuus | haitallinen | ei haitallinen | syövyttävä |

8 TULOKSET

Kaikessa tulosten käsittelyssä ja arvioinnissa vertailustandardiksi oletetaan RDI-pohjan jauhatus standardizirkoniumhelmillä 0,4-0,6 mm ja MIPA-dispergointiapuaineella. Tuloksista tehdyt taulukot ja kuvaajat ovat tämän työn lopussa liitteinä ja niihin on viitattu tekstissä.

Koska mittaustuloksia saatiin alisävyistä, aggregaattiluvusta, jauhetun pohjan Al-, Si-, ja Zr-pitoisuuksista sekä fotostabiilisuuksista, piirrettiin näistä jokaisesta omat kuvaajansa. Alisävyen ja aggregaattiluvun muutosta kuvattiin märkäjauhatusajan suhteen. Al-, Si- ja Zr-pitoisuuksista ja fotostabiilisuuksista piirrettiin pylväsdiagrammit.

Työssä tehdyt märkäjauhatuskokeet ja niiden tulokset päätettiin jakaa sopiviin osakokonaisuuksiin tulosten käsittelyn helpottamiseksi. Pigmenttipohjat jaettiin kolmeen osaan, joista ensimmäisessä käsitellään Porin tehtaan kolmea erilaista pohjaa. Toisessa osassa verrataan Duisburgin ja Uerdingenin tehtaiden vastaavia sulfaattiprosessien kalsinoinnin poistoja Porin tehtaan RDI-standardiin ja kolmannessa Savannahin ja Rotterdamin tehtaiden kloridiprosessien polton poistoja samaan Porin standardiin. Pohjista analysoitiin myös Al_2O_3 -, SiO_2 - ja ZrO_2 -pitoisuudet ja osasta fotostabiilisuus ennen märkäjauhatusta, jolloin voitiin tarkastella jauhatuksen vaikutusta ns. lähtötilanteeseen.

Jauhinkappaleilla jako tehtiin seuraavasti: 2 ja 5 prosenttia alumiinia sisältävät zirkoniumhelmet käsiteltiin omana kokonaisuutenaan. Kaoliini- ja ZSA-helmiä käsiteltiin yhdessä sekä pieniä zirkoniumhelmiä ja lasihelmiä yhdessä. Kahta jälkimmäistä kokonaisuutta verrattiin Zr-helmillä tehtyyn standardimärkäjauhatukseen.

Dispergointiapuaineita käsiteltiin omana kokonaisuutenaan. Kaikkia mittaustuloksia on verrattu standardiksi valittuihin olosuhteisiin, eli RDI-pohjan jauhatukseen zirkoniumhelmillä ZirPro 0,4-0,6 mm ja MIPA-dispergointiapuaineella.

8.1 Tulokset eri pigmenttipohjilla

Eri pigmenttipohjien tulokset on jaettu kolmeen osaan. Porin tehtaan kolmea eri kalsinoinnin poistoa (RDI, Kälviä, Kälviä vertailu) on verrattu keskenään liitteissä 2.1–2.3. Porin tehtaan kalsinoinnin poistoa (RDI) on verrattu Duisburgin ja Uerdingenin tehtaiden sulfaattiprosessien kalsinoinnin poistoihin (R1 ja KB2) liitteissä 3.1–3.3. Lisäksi Porin tehtaan kalsinoinnin poistoa (RDI) on verrattu Rotterdamin ja Savannahin tehtaiden kloridiprosessien polton poistoihin (OR600 ja CR822) liitteissä 4.1–4.3.

8.1.1 Porin kalsinoinnin poistot

Liitteessä 2.1 on kuvattu RDI-standardin, Kälviän sekä Kälviä vertailu -pohjien märkäjauhatustuloksia alisävyn ja aggregaattiluvun avulla. Alisävyn kuvaajasta voidaan nähdä, miten tehtaan RDI-standardin ja Kälviän 11 UP -pohjan käyrät kulkevat lähes päällekkäin, eli ne saavat märkäjauhatuksessa lähes saman alisävyn. Kälviän 31 UP vertailun kuvaaja jää selvästi näiden kahden yläpuolelle, eli tavoitearvoa ”ruskeammaksi”. Aggregaattiluvun kuvaajasta nähdään, että tehtaan RDI-standardi jauhautuu näistä parhaiten, ja saa pienimmät aggregaattiluvun arvot. Kälviän 11 UP sai suurimmat aggregaattiluvun arvot.

Liitteen 2.2 fotostabiilisuuskuvaaajasta nähdään, miten RDI-standardilla fotostabiilisuus pysyy märkäjauhatuksessa koko ajan samalla tasolla. Kälviän 11 UP -pohjan fotostabiilisuus kasvaa jauhatuksen edetessä, lopulta 45 minuutin jauhatuksen jälkeen hieman RDI-standardia korkeammalle. Kälviä 31 UP vertailun fotostabiilisuusarvo 45 minuutin märkäjauhatuksen jälkeen on todella huono, yli kaksi kertaa korkeampi kuin kahdella muulla.

Liitteessä 2.2 on myös kuvaaja Al-pitoisuuksista. Tästä huomataan, että Kälviä 11 UP ja Kälviä 31 UP vertailun kohdalla Al-pitoisuus kasvaa lähtöarvostaan märkäjauhatuksen aikana. RDI-pohjalla taas Al-pitoisuus pienenee lähtötilanteeseen verrattuna. Liitteessä 2.3 on esitetty Si- ja Zr-pitoisuuksien pylväsdiagrammit. Si-pitoisuus

kasvaa kaikilla suhteessa lähtöarvoon, ja koko ajan suuremmaksi märkäjauhatuksen edetessä, samoin Zr-pitoisuus.

8.1.2 Eri tehtaiden kalsinoinnin poistot

Liitteessä 3.1 on kuvattu alisävyn ja aggregaattiluvun muutoksia märkäjauhatuksen suhteen Porin tehtaan RDI-standardilla, Duisburgin tehtaan R1-pohjalla ja Uerdingenin KB2 -pohjalla. Huomataan, että Uerdingenin pohjan alisävy jää muita ”ruskeammaksi”. Duisburgin pohjan alisävy on lähes sama kuin Porin tehtaan pohjalla. Aggregaattiluvun kuvaajasta on nähtävissä selvä ero, Porin pohja jauhautuu muita paljon paremmin.

Fotostabiilisuuksia on kuvattu liitteessä 3.2. Huomataan, että Porin RDI-standardin fotostabiilisuus on parempi kuin muiden tehtaiden, eikä se juurikaan muutu märkäjauhatuksen aikana, kuten jo aikaisemmin todettiin. Al-pitoisuuden kuvaajasta voidaan nähdä, miten Duisburgin ja Uerdingenin lähtöpitoisuudet ovat jo Porin tehtaan pohjaa korkeampia. Sama pätee myös jauhatuksen jälkeen. Huomataan, että Porin RDI-standardin Al-pitoisuus laskee lähtöarvostaan, kun muilla se taas nousee. Liitteessä 3.3 on kuvattu Si- ja Zr-pitoisuuksia. Kaikilla ne kasvavat huomattavasti lähtötilanteeseen verrattuna, ja edelleen märkäjauhatuksen edetessä.

8.1.3 Porin kalsinoinnin poisto ja kloridiprosessin polton poistot

Tässä kokonaisuudessa kloridiprosessien polton poistot erosivat jo siinä mielessä sulfaattiprosessin kalsinoinnin poistosta, että ne sisälsivät hiekkaa, joka täytyi erottaa pohjasta ennen märkäjauhatusta.

Liitteessä 4.1 Alisävyn kuvaajasta nähdään, että OR600-pohja jää märkäjauhatuksen jälkeen hieman RDI-standardia ”ruskeammaksi”, CR822-pohja taas hieman ”sinisemmäksi”. Kloridipohjien alisävy muuttuu vähemmän jauhatuksen aikana kuin RDI-pohjan alisävy. Aggregaattiluvun kuvaajasta nähdään, että kloridipohjien aggregaattiluku on 15 minuutin jauhatuksen kohdalla pienempi kuin RDI-pohjalla, mutta

se ei juuri muutu jauhatuksen edetessä. RDI-pohjalla se taas selvästi laskee märkäjauhatuksen aikana ja sen jälkeen huomattavasti kloridi-pohjia korkeampi, yli kaksinkertainen. Kloridipohjien fotostabiilisuus on siis parempi, kuin standardilla.

Liitteessä 4.2 on nähtävissä, kuinka RDI-standardin fotostabiilisuus on märkäjauhatuksen aikana ja sen jälkeen huomattavasti kloridi-pohjia korkeampi, yli kaksinkertainen. Kloridipohjien fotostabiilisuus on siis parempi, kuin standardilla.

Al-pitoisuuden kuvaajasta nähdään, miten sulfaattiprosessin kalsinoinnin poiston, eli RDI-standardin pitoisuudet ovat erittäin pieniä kloridiprosessin polton poistoihin verrattuna. Korkeampi Al-pitoisuus näkyy jo pohjissa ennen märkäjauhatusta. Si- ja Zr-pitoisuuksia vertailtaessa CR822-pohjan pitoisuudet 45 minuutin jauhatuksen jälkeen ovat matalimmat. Korkeimmat ovat OR600-pohjalla. Lähtöarvot ovat molemmilla elementeillä pienet verrattuna märkäjauhatuksen jälkeisiin pitoisuuksiin.

8.2 Tulokset eri jauhinkappaleilla

Eri jauhinkappaleiden tulokset on jaettu kolmeen osaan. Alumiinia 2 ja 5 % sisältäviä ZirPro-zirkoniumhelmiä on vertailtu keskenään, muita helmiä taas on verrattu standardi Zr-helmiin.

8.2.1 Zirkoniumhelmet, jotka sisältävät 2 ja 5 % alumiinioksidia

Helmien valmistajalta on saatu näyte, jonka helmet sisältää 2 prosentin sijaan 5 prosenttia alumiinioksidia. Tässä työssä verrattiin helmiä näillä kahdella eri alumiinioksidipitoisuudella sekä molemmilla pitoisuuksilla kahta eri helmikokoa, 0,4-0,6 mm sekä 0,3-0,7 mm.

ZirPro-zirkoniumhelmillä, jotka sisältävät 2 ja 5 % alumiinioksidia Al_2O_3 , saatuja märkäjauhatustuloksia on kuvattu liitteissä 5.1–5.3. Liitteessä 5.1 alisävyn ja aggregaattiluvun kuvaajista nähdään, että helmet ovat jauhamisominaisuuksiltaan pitkälti samankaltaisia. Alisävyn ja aggregaattiluvun kuvaajat kulkevat kaikilla helmillä lähes päällekkäin.

Liitteessä 5.2 Fotostabiilisuustuloksista nähdään, että 0,4-0,6 mm halkaisijaltaan olevilla helmillä arvot ovat suurempia ja näin huonompia kuin 0,3-0,7 mm halkaisijaltaan olevilla helmillä.

Liitteissä 5.2 ja 5.3 Pitoisuuksien kuvaajissa voidaan nähdä pieni ero alumiini kohdalla siten, että 5 % alumiinia sisältävillä helmillä jauhettaessa alumiinia jää pigmenttiin hieman enemmän, kuin 2 % alumiinia sisältävillä helmillä. Si- ja Zr-pitoisuuksissa voidaan havaita hyvin pieniä eroja, mutta ne ovat kaikilla helmillä samaa suuruusluokkaa.

8.2.2 Kaoliinihelmet ja ZSA-helmet

Alisävy ja aggregaattilukua kuvaavat kuvaajat ovat liitteessä 6.1. Kuvaajista nähdään, että tulokset ovat huonompia kaikilla helmillä, kun verrataan standardi zirkoniumhelmiin. Kaoliinihelmet (King's Kaolin Alisi ja Ceramic) ovat vielä selvästi myös ZSA-helmiä huonompia, Alisi-helmet selvästi huonoimmat. Myös fotostabiilisuustulokset (liite 6.2) olivat kaikilla näillä helmillä heikkoja, ainoastaan alumiinisilikaattihelmellä päästään standardi Zr-helmiä hieman parempaan tulokseen. Keraamisilla kaoliinihelmillä tulos oli lähes sama ja ZSA-helmillä selvästi tehtaan helmiä huonompi.

XRF-kuvaajista (liitteet 6.2 ja 6.3) nähdään, että kaikki testatut helmet antoivat standardi Zr-helmiä huonommat tulokset. Si-pitoisuus oli Kaolin Alisi ja Ceramic -helmillä selvästi suurempi, kuin millään muulla koko työssä käytetyllä helmellä, lähes 1 % luokkaa. Al-pitoisuus oli suuri kaikilla helmillä. Zr-pitoisuus oli huomattavasti pienempi kaoliini-helmillä, kuin tehtaan tai ZSA-helmillä. Standardihelmien Zr-pitoisuus oli näistä suurin.

8.2.3 Muut helmet

Liitteissä 7.1–7.3 on kuvattu muilla työssä käytetyillä helmillä saadut tulokset. Näitä olivat pienet zirkoniumhelmet, joiden halkaisija oli 0,3-0,4 mm sekä lasihelmet, joi-

den halkaisija oli 0,4-0,6 mm. Tuloksia verrattiin standardi Zr-helmiin, joiden halkaisija oli 0,4-0,6 mm

.

Liitteen 7.1 alisävy- ja aggregaattikuvaajista huomataan, että pienet helmet jauhavat standardihelmiä tehokkaammin. Lasihelmillä päästiin lähes samaan lopputulokseen standardihelmien kanssa.

Molemmilla helmillä saavutetut fotostabiilisuudet olivat huonoja ja huomattavasti suurempia kuin standardihelmillä. Tämä nähdään pylväsdiagrammista liitteessä 7.2.

Pitoisuus-tuloksissa (liitteet 7.2 ja 7.3) näkyy selvästi helmien koostumus. Lasihelmillä jauhettaessa Si-pitoisuus on paljon suurempi, kuin zirkoniumhelmillä. Zr-pitoisuus taas on paljon pienempi. Al-pitoisuus on kaikilla lähes samaa tasoa.

8.3 Tulokset eri dispergointiainepuaineilla

Liitteissä 8.1–8.3 on esitetty dispergointiainepuainekokeisiin liittyvät kuvaajat. Dispergointiainepuainekokeiden tuloksia on verrattu MIPA-dispergointiin.

Alisävyä kuvaavissa diagrammeissa (liite 8.1) on nähtävissä, kuinka kaikki käyrät jäävät selvästi MIPA-jauhatusta ”ruskeammiksi”, eli alisävyn arvot ovat suurempia, ja samalla huonompia kuin MIPA:lla. Samoin aggregaattilukua (liite 8.2) kuvaavissa käyryissä on havaittavissa huonompi märkäjauhatustulos kuin MIPA:lla.

Liitteessä 8.2 esitetyissä fotostabiilisuustuloksista huomataan, että tulokset ovat lähes yhtä huonoja tai huonompia kuin MIPA:lla. Liitteen 8.2 ja 8.3 XRF-kuvaajista voidaan nähdä, että Al-pitoisuus oli kaikilla jauhatuksilla korkeampi, kuin MIPA:a käytettäessä. Si-pitoisuus oli kaikilla näytteillä lähes sama tai pienempi kuin MIPA-dispergoinnilla. Zr-pitoisuudet olivat selvästi pienimmät, eikä niissä ollut keskenäänkään kovin suuria eroja.

9 TULOSTEN ARVIOINTI

Pigmentiltä halutaan tiettyjä ominaisuuksia, jotta se toimisi parhaiten halutussa käyttötarkoituksessaan. Tässä työssä tarkasteltiin erilaisten jauhatusparametrien vaikutusta pigmentin eri ominaisuuksiin märkäjauhatuksen aikana ja sen jälkeen. Lisäksi analysoitiin vertailun vuoksi myös pigmenttipohjien ominaisuuksia ennen märkäjauhatusta.

Pieni aggregaattiluku on haluttu ominaisuus, koska silloin pigmentti on saatu hyvin jauhettua yksittäisten kiteiden tasolle. Suuri lukuarvo tarkoittaa, että osa pigmentistä on jäänyt jauhautumatta. Märkäjauhatuskokeiden aggregaattilukuja 45 min jauhatuksen jälkeen on verrattu seuraavassa taulukossa:

Taulukko 5 Aggregaattiluvut

| Jauhatuskoe / muuttuja | Aggregaattiluku / 45 min | Jauhatuskoe / muuttuja | Aggregaattiluku / 45 min |
|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| RDI-standardi | 5,7 | ZSA | 11,0 |
| Kälviä 11 UP | 12,7 | Kaolin Alisi | 36,6 |
| Kälviä vert. 31 UP | 9,0 | Kaolin Ceramic | 31,2 |
| R1 Duisburg | 21,6 | Zr 0,3-0,4 mm | 1,5 |
| KB2 Uerdingen | 20,9 | lasi 0,4-0,6 mm | 4,0 |
| OR600 Savannah | 11,7 | Dispergointiaine1 | 9,7 |
| CR822 Rotterdam | 8,8 | Dispergointiaine2 | 21,5 |
| 2 % Al 0,4-0,6 mm | 6,6 | Dispergointiaine3 | 9,0 |
| 5 % Al 0,4-0,6 mm | 6,4 | | |
| 2 % Al 0,3-0,7 mm | 6,5 | | |
| 5 % Al 0,3-0,7 mm | 6,5 | | |

Taulukosta huomataan, että vain kaksi tulosta (vihreällä) ovat parempia kuin standardi. Pienillä, 0,3-0,4 mm zirkoniumhelmillä päästiin erittäin hyvään tulokseen, mikä selittyy pienemmällä helmikoolalla. Pienet helmet siis jauhavat paremmin kuin suuret. Pienet helmet ovat kuitenkin myös kustannuksiltaan nykyisiä huomattavasti kal-

liimpia. Punaisella on merkitty huomattavasti korkeampia tuloksia, jotka olivat siis myös huomattavasti huonompia kuin standardi.

Alisävyä mitattaessa voidaan sille olettaa jokin tavoitearvo, joka tässä työssä olisi RDI-standardin alisävyn arvo. Jos arvo on pienempi (itseisarvoltaan suurempi), sävy on tällöin sinisempi kuin tavoite, ja hiukkaskoko tällöin pienempi. Jos arvo taas on suurempi (itseisarvoltaan pienempi), sävy on ruskeampi kuin tavoite, jolloin hiukkaskoko on tavoitetta suurempi.

Taulukko 6 Alisävyt

| Jauhatuskoe / muuttuja | Alisävy / 45 min | Jauhatuskoe / muuttuja | Alisävy /45 min |
|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| RDI-standardi | -7,70 | ZSA | -7,31 |
| Kälviä 11 UP | -7,74 | Kaolin Alisi | -5,88 |
| Kälviä vert 31 UP | -7,47 | Kaolin Ceramic | -6,14 |
| R1 Duisburg | -7,72 | Zr 0,3-0,4 mm | -8,11 |
| KB2 Uerdingen | -7,28 | lasi 0,4-0,6 mm | -7,58 |
| OR600 Savannah | -7,57 | Dispergointiaine1 | -7,31 |
| CR822 Rotterdam | -7,72 | Dispergointiaine2 | -6,58 |
| 2 % Al 0,4-0,6 mm | -7,51 | Dispergointiaine3 | -6,98 |
| 5 % Al 0,4-0,6 mm | -7,66 | | |
| 2 % Al 0,3-0,7 mm | -7,53 | | |
| 5 % Al 0,3-0,7 mm | -7,57 | | |

Taulukosta 6 huomataan, että vain yksi arvoista on selvästi tavoitearvoa ”sinisempi”, jolloin hiukkaskoko on tavoitearvoa pienempi, tulos on pienillä zirkoniumhelmillä. Kaikilla muilla eri helmillä ja kaikilla eri dispergointiaineilla tulokset ovat tavoitearvoa ”ruskeampia”, eli hiukkaskoot ovat suurempia kuin tavoite. Lähes tavoitearvoon päästiin märkäjauhamalla pohjia Kälviä 11 UP, R1 ja CR822 tehtaan zirkoniumhelmillä.

Jos tarkastellaan sekä aggregaattiluku- että alisävytuloksia, molemmissa saatiin hyvä tulos CR822 kloridipohjalla.

Suuri fotostabiilisuusarvo on huono ominaisuus. Fotostabiilisuus on hyvä tai erinomainen, kun asetonin muodostumisnopeuden arvo on alle 100 ppm/h. Arvot välillä 100–300 ovat keskivertoja ja arvot yli 300 huonoja. Tässä työssä on verrattu eri muuttujilla saatuja märkäjauhatustuloksia, mutta myös sitä, miten fotostabiilisuus muuttuu jauhatuksen aikana suhteessa lähtötilanteeseen. Lähes kaikissa kokeissa fotostabiilisuus ennen märkäjauhatusta on kuitenkin hyvin pieni verrattuna arvoihin jauhatuksen jälkeen. Jos hyvän fotostabiilisuuden ylärajana pidetään arvoa 100 ppm/h, sen alittivat tässä työssä jauhatuskokeet kloridipohjilla.

XRF-tuloksista voidaan nähdä jauhinmateriaalin kulumisen, kun seurataan, miten Al-, Si- ja Zr-pitoisuudet muuttuvat (kasvavat) märkäjauhatuksen aikana.

Työn ja tulosten toistettavuus todennettiin heti työn alussa. Suorittamalla samat märkäjauhatukset useaan kertaan ja vertaamalla tuloksia voitiin todeta, että tulokset olivat toistettavia. Koska kokeet on suoritettu koko ajan saman kaavan mukaan, voidaan uskoa, että tulokset ovat vertailukelpoisia. Ainoastaan fotostabiilisuustuloksissa näkyy mittauslaitteiston UV-lampun vaihto niin, että lampun vaihdon jälkeen laitteen antamat tulokset ovat hieman heikompia vanhaan verrattuna, eli asetonin muodostumisnopeus on suurempi. Tämä johtuu uuden lampun suuremmasta intensiteetistä vanhaan verrattuna.

10 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn käytännönkokeiden suoritus sujui ilman suurempia ongelmia. Märkäjauhatuskokeiden suoritus itsessään oli yksinkertaista ja suurempaa huomiota tulikin kiinnittää näytteiden käsittelyyn ja tulosten tarkasteluun. Lopulta kuitenkin päädyttiin selkeään jakoon kaikkien kokonaisuuksien osalta.

Yhteenvetona tuloksista nähdään, että standardiprosessiolosuhteet ovat joissakin osa-alueissa paremmat, kuin tässä työssä testatut vaihtoehdot, joissakin osa-alueissa oli nähtävissä selviä eroja. Eri pigmenttipohjia jauhettaessa huomattiin, että tehtaan RDI-pohja jauhautuu muita pohjia paremmin. Kloridipohjien fotostabiilisuus oli märkäjauhatuksen jälkeen yli puolet pienempi kuin tehtaan RDI-standardin, eli kloridipohjat ovat sään- ja valonkestoltaan sulfaattipohjia parempia.

Kaikilla erilaisilla helmillä jauhettiin tehtaan RDI-pohjaa, jolloin voidaan olettaa erojen johtuvan pelkästään helmistä. Pienillä, halkaisijaltaan 0,3-0,4 mm zirkoniumhelmillä, saatiin todella hyvä aggregaattiluku-tulos. Alisävy-tulos oli puolestaan paljon ”sinisempi” kuin standardihelmillä jauhettaessa, minkä vuoksi esim. märkäjauhatusaikaa voidaan lyhentää käytettäessä pienempiä helmiä. Fotostabiilisuus oli selvästi heikompi, mikä voidaan ehkä kompensoida lyhyemmällä jauhatusajalla. Koska pienet helmet ovat huomattavasti nykyisiä helmiä kalliimpia, pitäisi vielä selvittää, voidaanko lyhyemmällä jauhatusajalla vaikuttaa helmien kulumiseen niin paljon, että niiden käyttö olisi taloudellisesti kannattavaa.

XRF-pitoisuuksissa näkyvät selvästi joka helmen kohdalla se, mistä materiaalista helmet on valmistettu. Niistä helmistä, joissa oli paljon alumiinia, irtosi sitä myös runsaasti pigmenttiin. Lasihelmistä nähdään selvästi korkea Si-pitoisuus, kaoliinihelmillä taas muita matalampi Zr-pitoisuus.

Työn tuloksista saatiin siis useita hyviä vaihtoehtoja standardijauhatusolosuhteille, joista kuitenkin mikään ei ollut ylitse muiden. Lisäksi varsinkin helmien kohdalla voitiin todeta useampi vaihtoehto, joka ei sovi tehtaan käyttöön. Helmien sekä dispergointiapuaineiden osalta ratkaisevaa on tietenkin myös niiden hinta, jota ei tässä

työssä käsitelty. Lisäksi märkäjauhatuksessa tulee kiinnittää erityisesti huomiota myös energiankulutukseen, johon myös helmet vaikuttavat. Tämän työn ja edellisten töiden tulosten perusteella jatketaan jauhatuskokeita laboratoriossa sekä koehallilla.

Työn perusteella voitaisiin myös tehdä uusia kokeita. Koska todellisuudessa prosessissa märkäjauhatustapahtuma on kaksivaiheinen, voitaisiin tutkia, miten jauhinkappaleita pystyttäisiin yhdistämään niin, että ensimmäisessä jauhatusvaiheessa olisi käytössä eri jauhinkappaleet kuin toisessa vaiheessa. Kun hyvä jauhinkappaleyhdistelmä (tai dispergointiaineyhdistelmä) olisi löytynyt, voitaisiin jatkaa esimerkiksi tekemällä taloudellisia laskelmia siitä, kannattaako jauhatusparametreja vaihtaa, ja voitaisiinko sillä saada aikaan säästöä vanhaan tilanteeseen verrattuna.

LÄHTEET

- /1/ <http://www.sachtleben.de/index.php?id=850>, viitattu 21.3.2014
- /2/ Turvallisuusopas, Kaanaan teollisuuspuisto, Pori.
- /3/ Evilampi, T. FINNTITAN: Pigmentit ja niiden valmistus Porissa. Painorauma Oy, 1990.
- /4/ Losoi, T. Titaanidioksidi - tunnetko sen läsnäolon päivässämme? Sachtleben Pigments Oy. 2012.
- /5/ Riistama, K. Laitinen, J. Vuori, M. Suomen kemianteollisuus. Tammer-Paino Oy, Tampere. 2005. ISBN 952-9597-54-1.
- /6/ Huidanlahti, J. TiO₂-pigmenttien valmistaminen Kemira Oy:n tehtailla, sisäinen raportti.
- /7/ <http://www.saimm.co.za/Journal/v110n03p147.pdf>, viitattu 21.3.2014
- /8/ Penttilä, K. Lähdeos koulutuspakettiin TiO₂-sulfaattiprosessin kuvaus. Osa 7, Jauhatuskoulu. Kemira Pigments Oy. 1999.
- /9/ Jalava, J-P. Vallinen, I. Hienousasteen sekä laskennallisten alisävyjen ja vaalennuskäytyn määrittäminen spektrofotometrisesti TiO₂-pigmentistä TSM-menetelmällä. Määrittämis-menetelmä. KP-MM-015. Sachtleben Pigments Oy. Versio 13. 2010.
- /10/ Mäkelä, E. TiO₂-tuotteiden ja – lietteiden röntgenfluoresenssimäärittäykset. Määrittämis-menetelmä. KP-MM-016. Sachtleben Pigments Oy. Versio 19. 2012.
- /11/ Martikainen, K. Fotostabiilisuuden ja – aktiivisuuden mittaaminen isopropanoli (2-propanoli) – menetelmällä. Määrittämis-menetelmä. KP-MM-675. Sachtleben Pigments Oy. Versio 3. 2011.
- /12/ <http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/metallit/valmistus.htm>, viitattu 1.4.2014
- /13/ Jalava J-P. Formation of TiO₂ pigment particles in the sulphate process: a methodological study. Väitöskirja. Turun yliopisto. 2000

LIITE
1.1

Tutkitut märkäjauhatuksen syötöt, jauhinkappaleet ja dispergointiapuaineet

Taulukko 7 Tutkitut märkäjauhatuksen syötöt

| Koe No. | Pigmenttipohja | Prosessi sulfaatti/kloridi | Vasarajauhettu/ ei vj | Dispergointi- systeemi |
|----------|---|---|--------------------------|---|
| 1,2 | RDI standardi 41 UP 21.11.2011 | SO ₄ /kalsinoinnin poisto | vj | 0,3 % MIPA |
| 3 | RDI Kälviä 11 UP 1.10.2001 | SO ₄ /kalsinoinnin poisto | vj | 0,3 % MIPA |
| 19 | RDI Kälviä vert. 31 UP 1.10.2001 | SO ₄ /kalsinoinnin poisto | vj | 0,3 % MIPA |
| 14 | R1 Duisburg K4624-28 20.–21.11.2008 | SO ₄ /kalsinoinnin poisto | vj | NaOH, pH>10 |
| 20,22,23 | KB2 Uerdingen K4906 2.1.2013 | SO ₄ /kalsinoinnin poisto | vj | 0,5 % P ₂ O ₅ |
| 4 | OR600 Savannah S0246 8.8.1994 | Cl/polton poisto | ei vj | 0,1 % P ₂ O ₅ NaOH, pH>10 |
| 21 | CR822 Rotterdam B0046 18.2.1999 | Cl/polton poisto | ei vj | 0,1 % P ₂ O ₅ NaOH, pH>10 |

LIITE
1.2

Taulukko 8 Tutkitut jauhinkappaleet

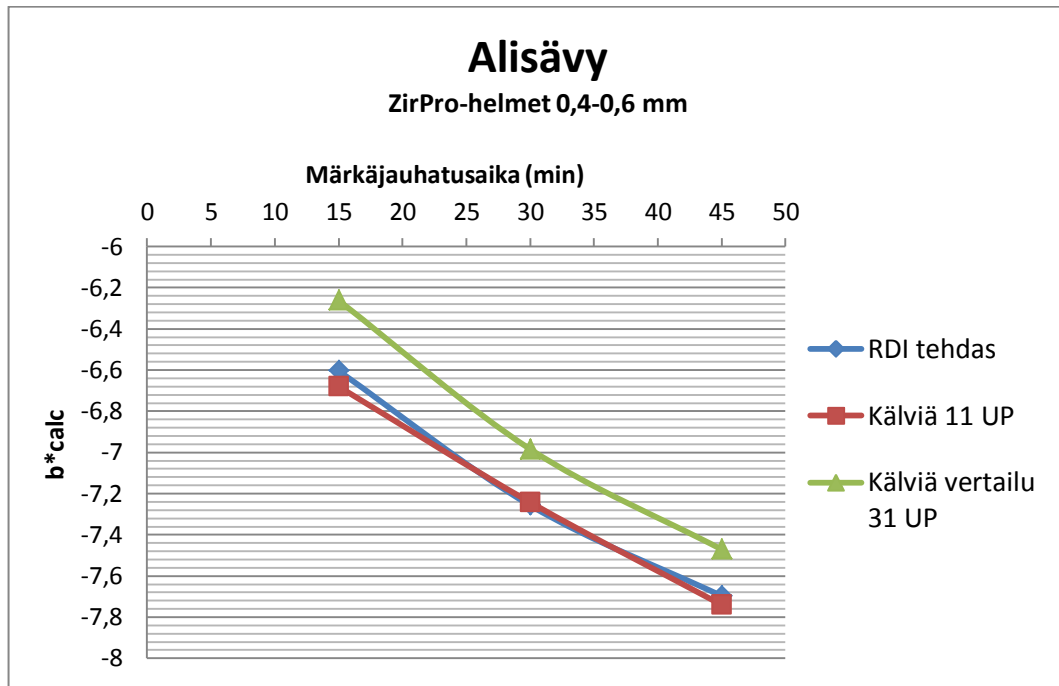
| Koe No. | Koostumus | Valmistus-tapa | Valmistaja | Tyyppi | Koko (mm) | HUOM! |
|---------|--------------------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------|------------------|
| 1,2 | Zr-silikaatti | sulatus | Saint-Gobain | ER120A | 0,4-0,6 | tehdas-standardi |
| 6 | Zr-silikaatti | sulatus | Saint-Gobain | ER120A2% | 0,4-0,6 | 2 % Al |
| 5 | Zr-silikaatti | sulatus | Saint-Gobain | ER120A5% | 0,4-0,6 | 5 % Al |
| 7 | Zr-silikaatti | sulatus | Saint-Gobain | ER120A2% | 0,3-0,7 | 2 % Al |
| 8 | Zr-silikaatti | sulatus | Saint-Gobain | ER120A5% | 0,3-0,7 | 5 % Al |
| 17 | Zr-silikaatti | sulatus | Saint-Gobain | ER120A | 0,3-0,4 | koehallilta |
| 9 | Al ₂ O ₃ | | | 92 % | 0,5-1,0 | ei jauhettu |
| 10 | Zr-Al-silikaatti | sintraus | Sigmund Lindner | ZSA | 0,4-0,6 | |
| 11, 15 | Al-silikaatti | | King's | Alisi | 0,4-0,6 | |
| 16 | Kaoliini | | King's | Kaolin Ceramic | 0,4-0,6 | |
| 18 | Lasi | | Sigmund Lindner | Type S | 0,4-0,6 | liete 600 g/l |

LIITE
1.3

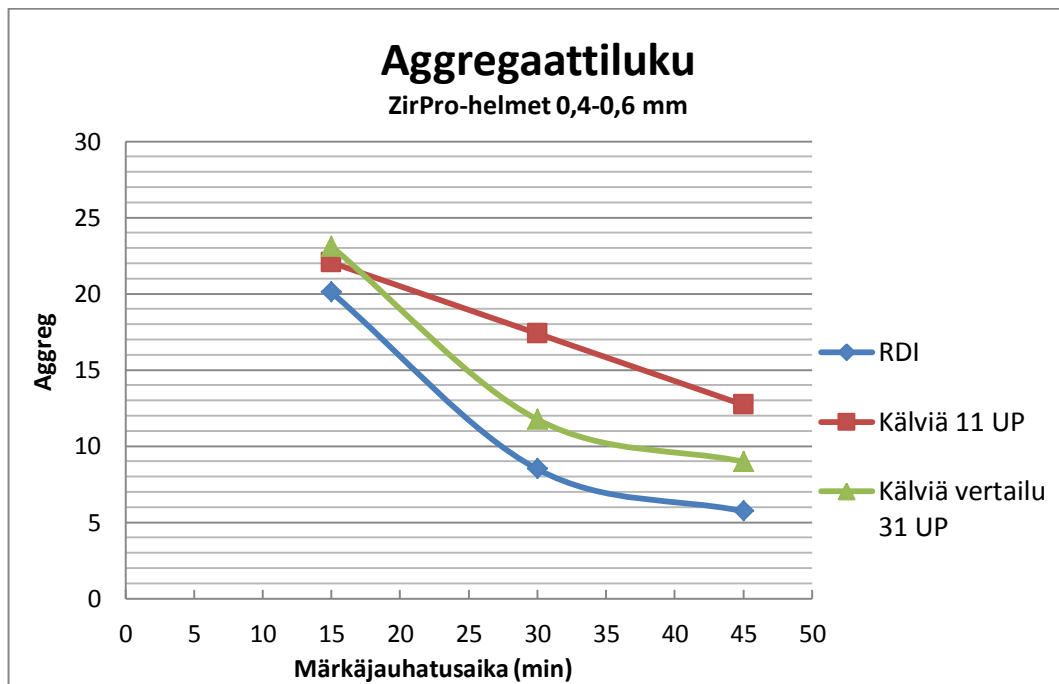
Taulukko 9 Tutkitut dispergointiaineet

| Koe No. | Dispergointiaine | Määrä |
|---------|-------------------|-------|
| 1,2 | MIPA | 0,3 % |
| 12A | Dispergointiaine1 | 0,3 % |
| 12B | Dispergointiaine2 | 0,3 % |
| 12C | Dispergointiaine3 | 0,3 % |

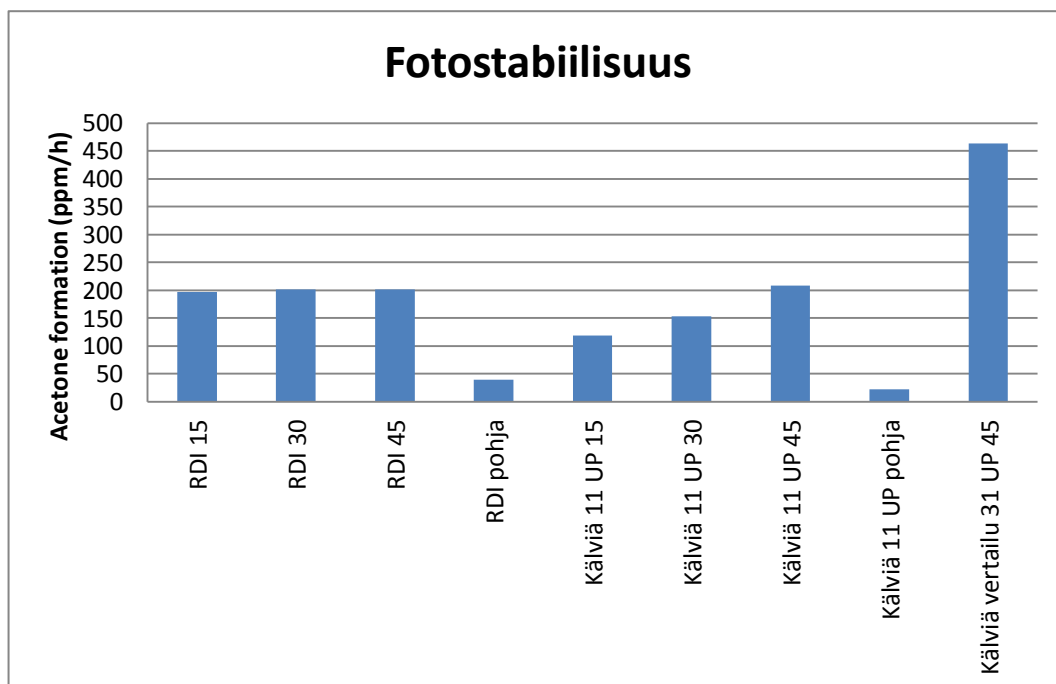
Porin tehtaan kalsinoinnin poistojen vertailu



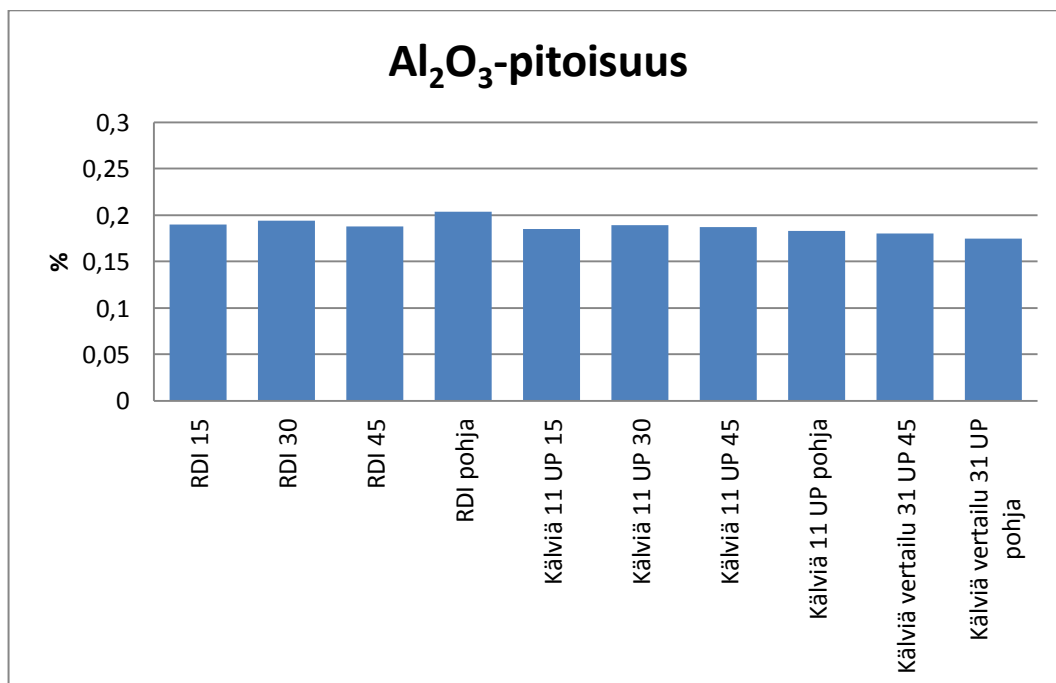
Kuva 7 Alisävyn vertailu



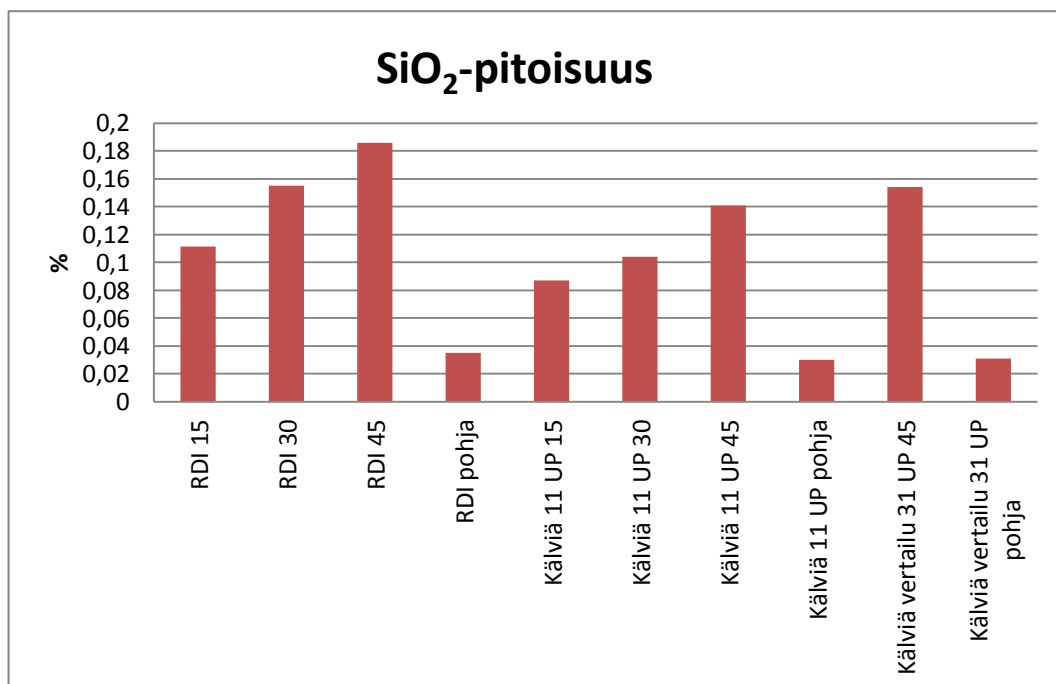
Kuva 8 Aggregaattiluvun vertailu



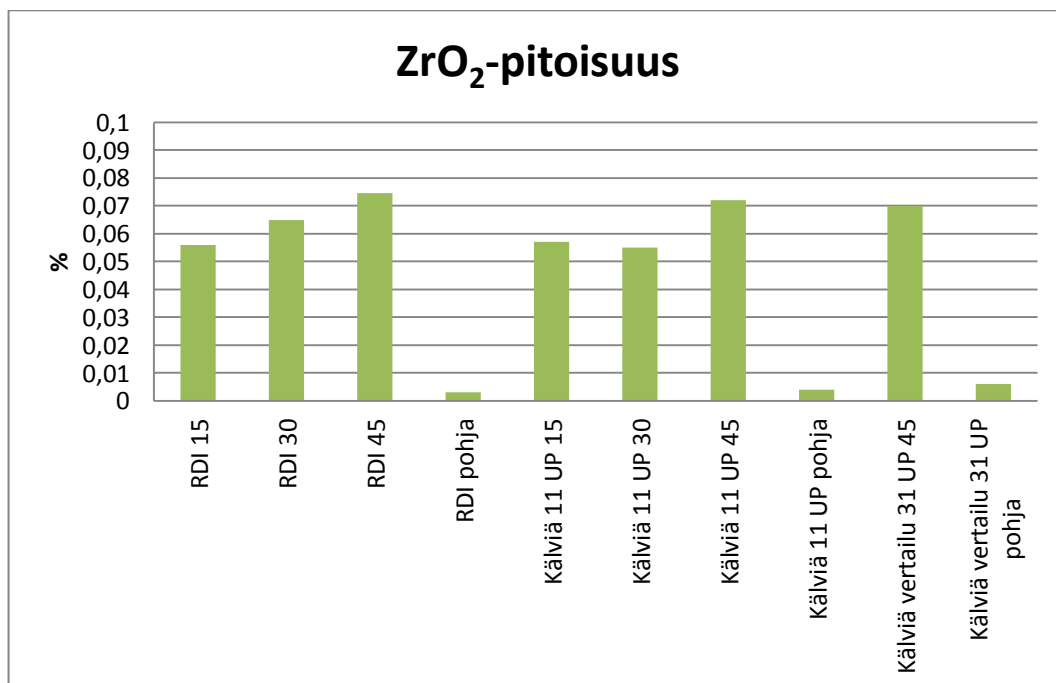
Kuva 9 Fotostabiilisyyden vertailu



Kuva 10 Al-pitoisuuden vertailu



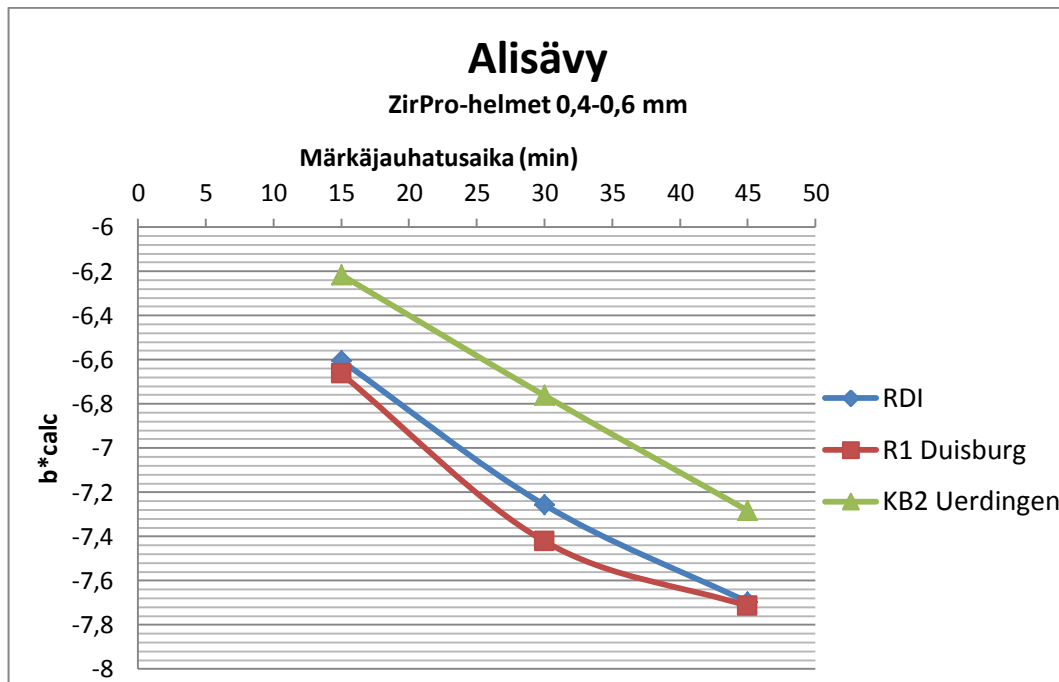
Kuva 11 Si-pitoisuuden vertailu



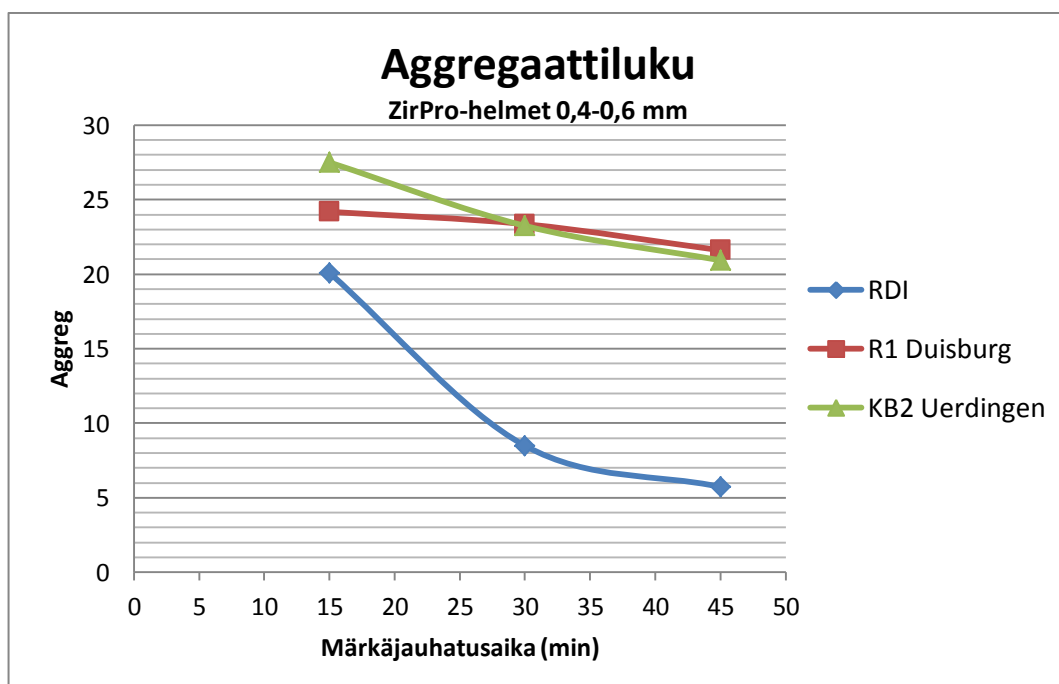
Kuva 12 Zr-pitoisuuden vertailu

LIITE 3.1

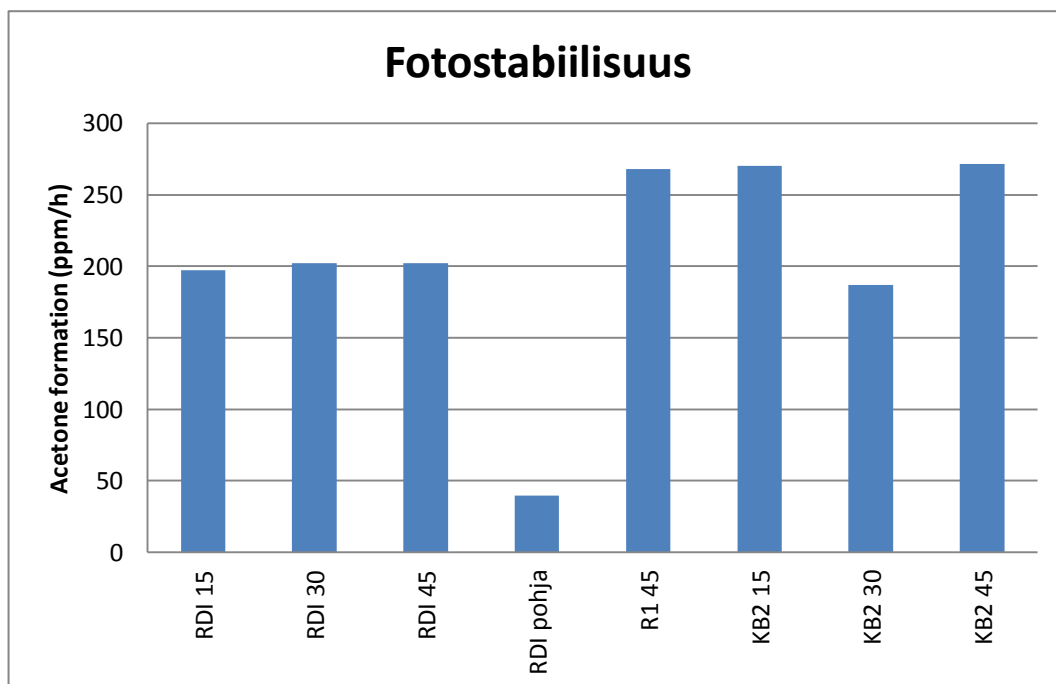
Porin tehtaan kalsinoinnin poiston vertailu Duisburgin ja Uerdingenin tehtaiden vastaaviin



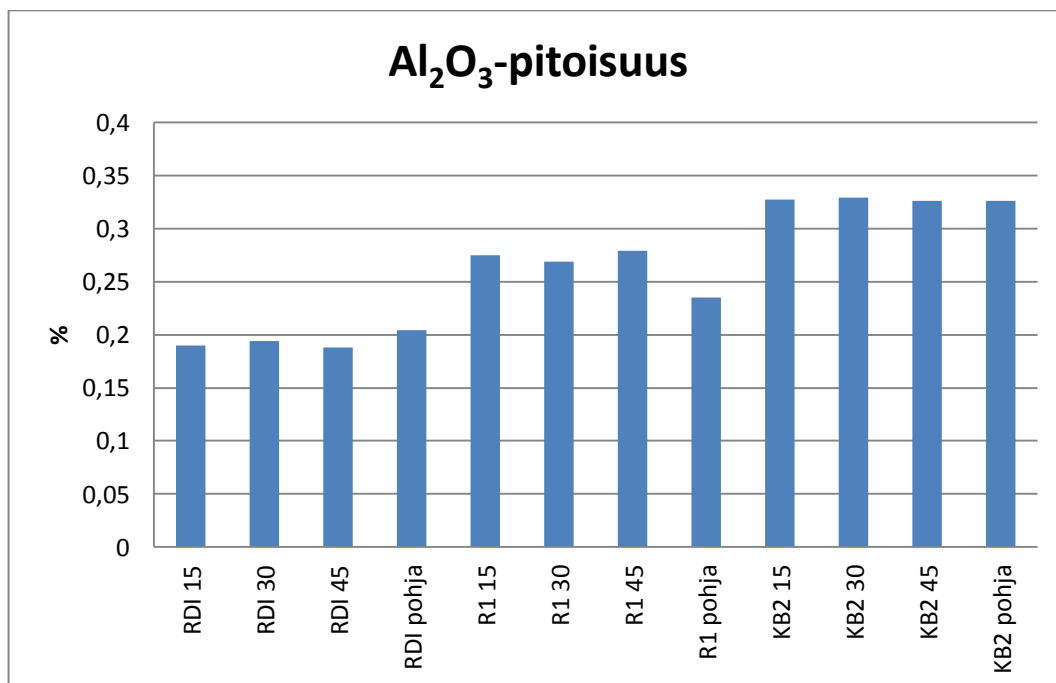
Kuva 13 Alisävyn vertailu



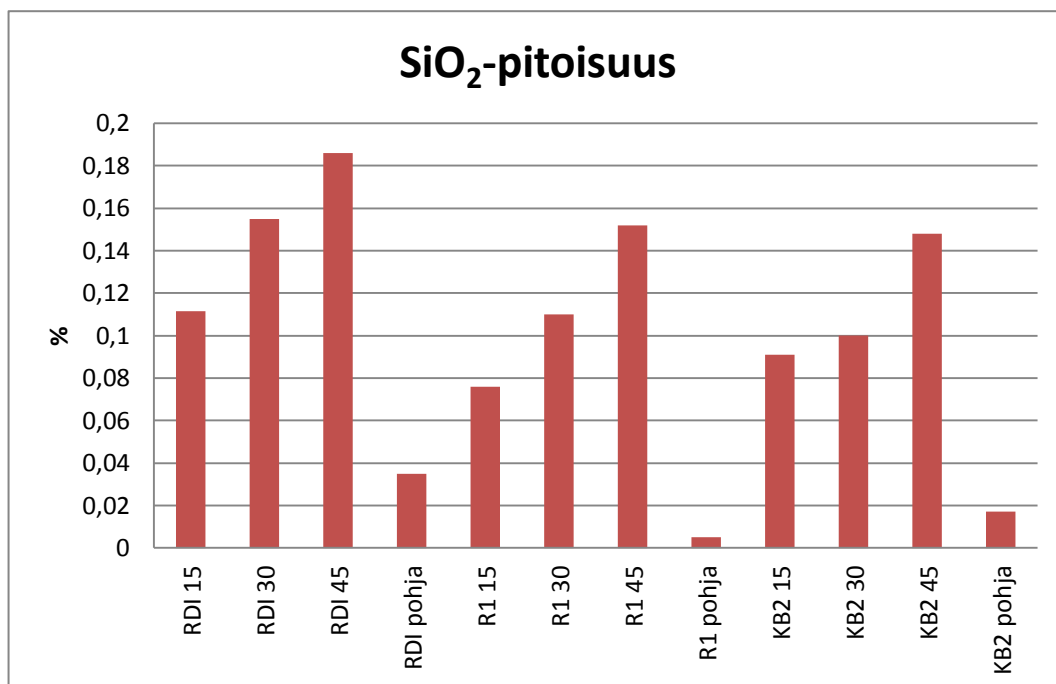
Kuva 14 Aggregaattiluvun vertailu



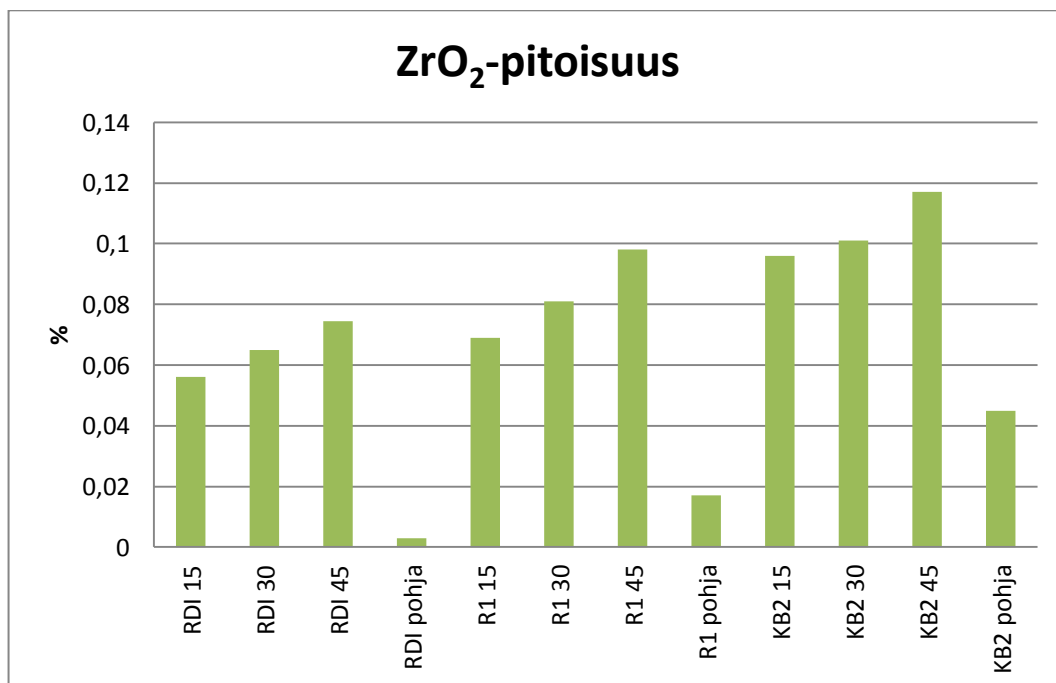
Kuva 15 Fotostabiilisouden vertailu



Kuva 16 Al-pitoisuuden vertailu



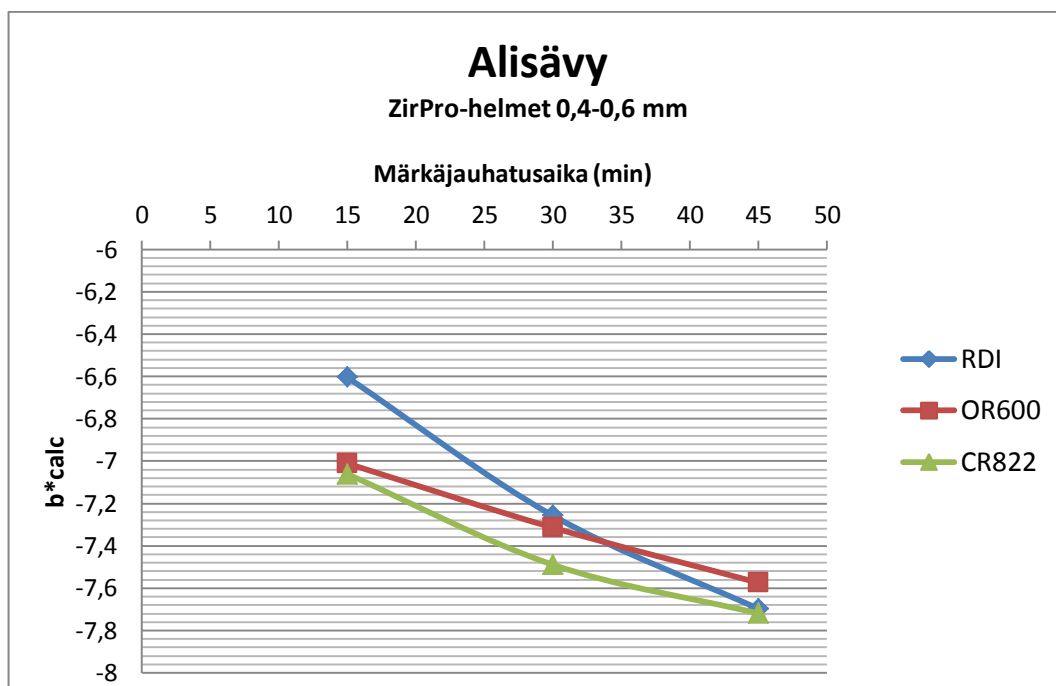
Kuva 17 Si-pitoisuuden vertailu



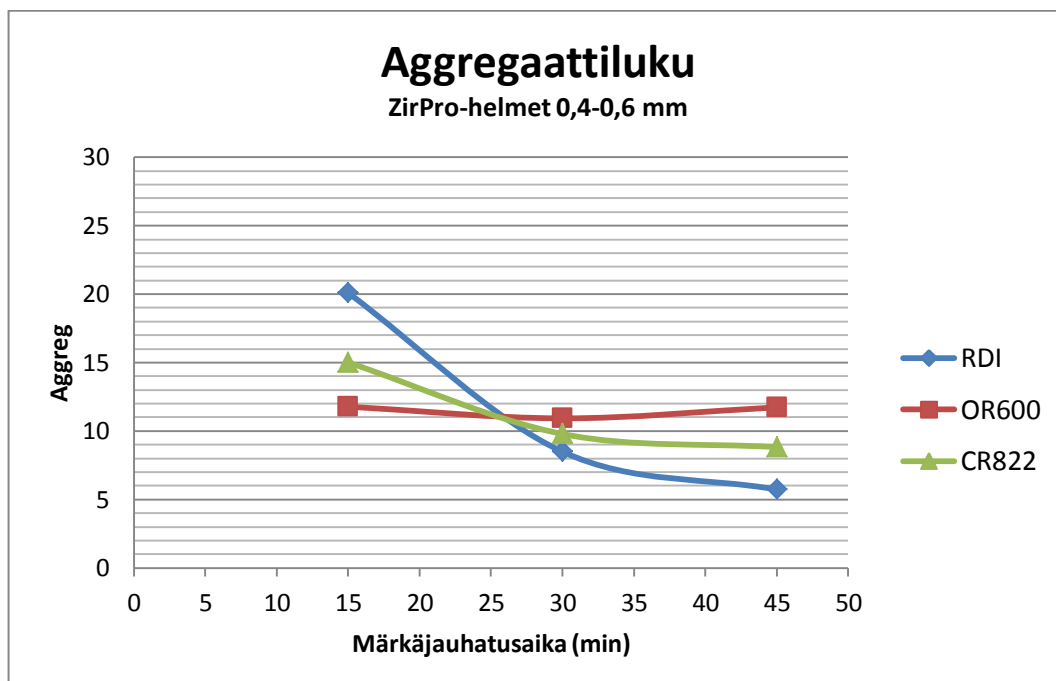
Kuva 18 Zr-pitoisuuden vertailu

LIITE 4.1

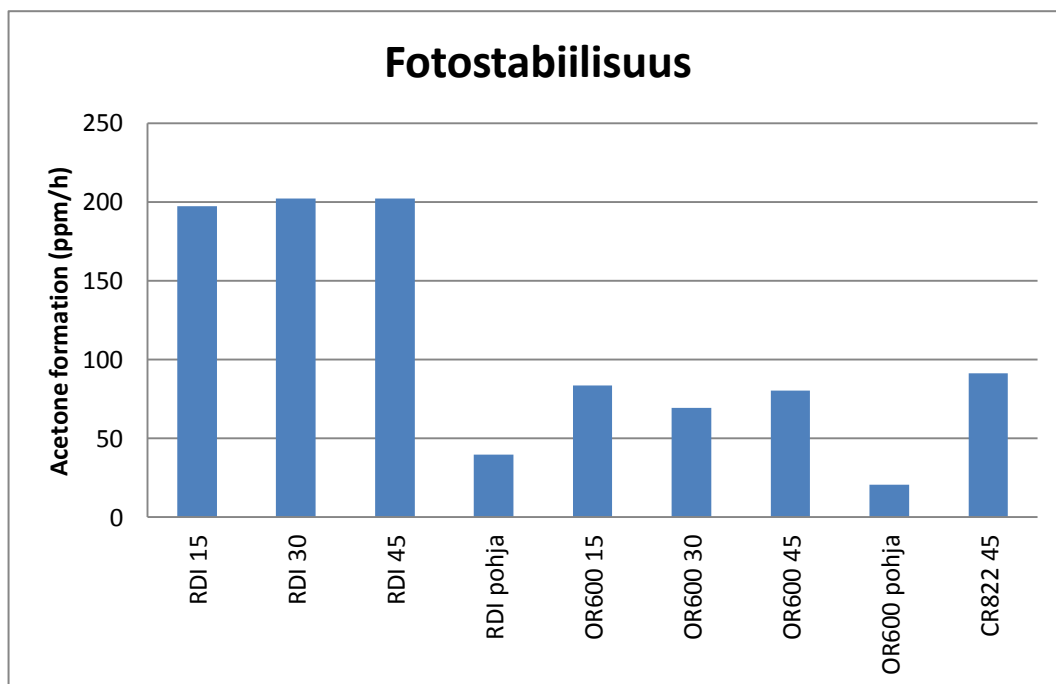
Porin kalsinoinnin poiston vertailu Rotterdamin ja Savannahin kloridiprosessien polton poistoihin



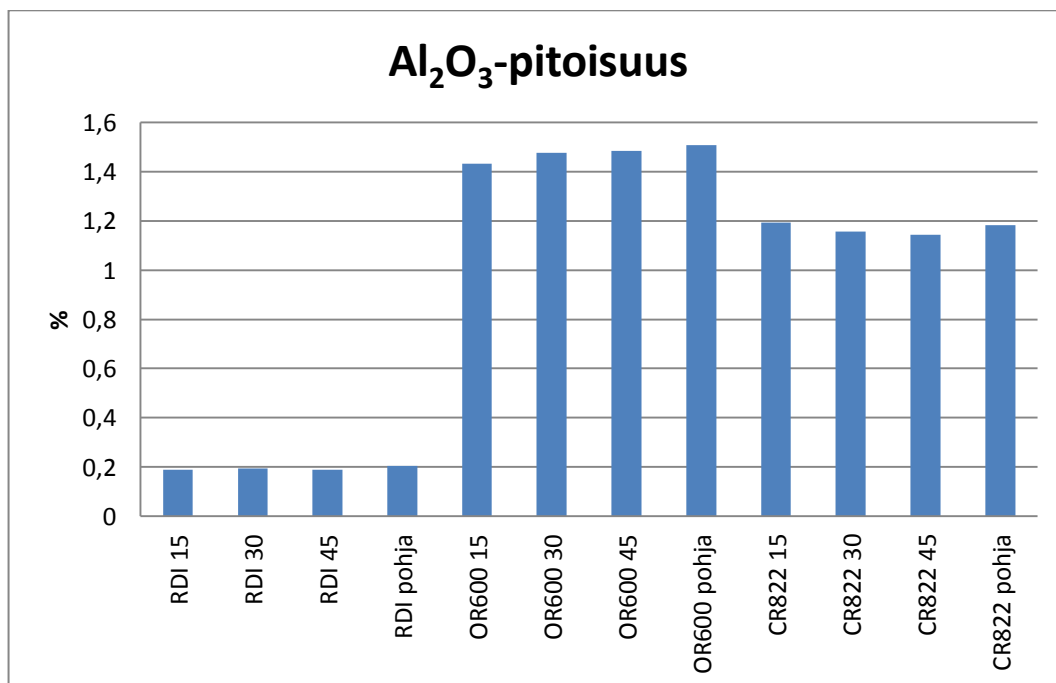
Kuva 19 Alisävyn vertailu



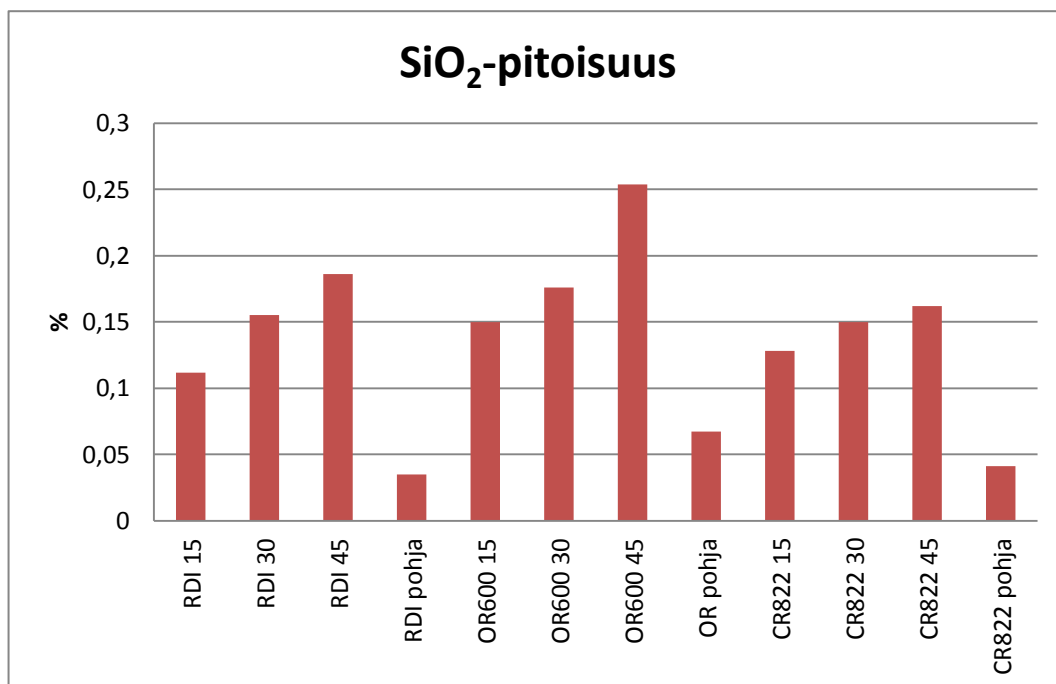
Kuva 20 Aggregaattiluvun vertailu



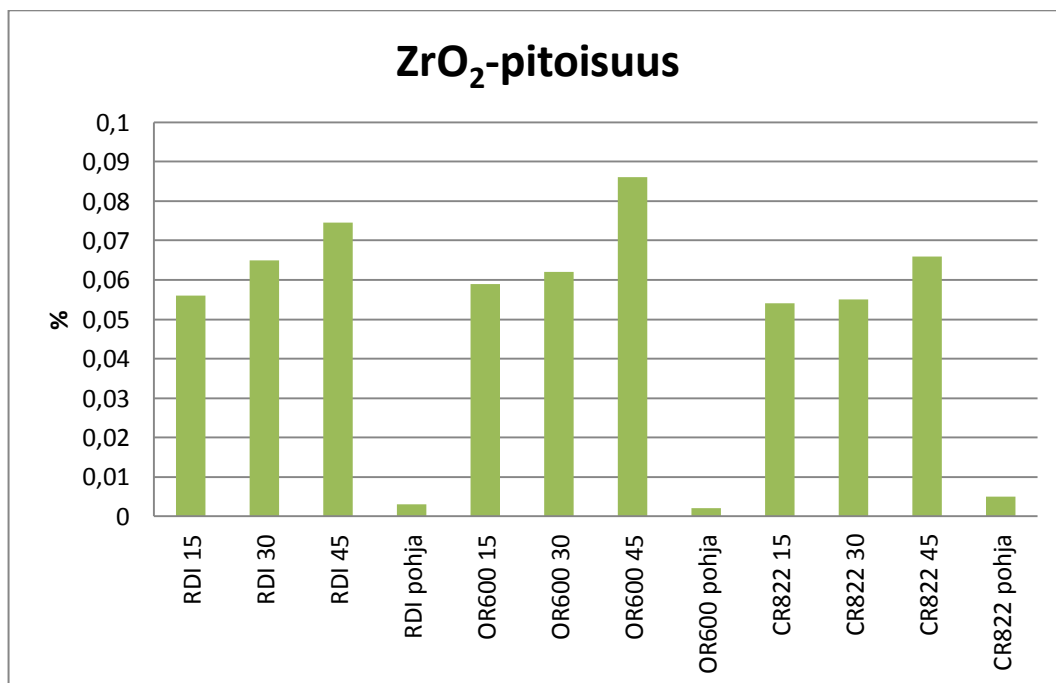
Kuva 21 Fotostabiilisuden vertailu



Kuva 22 Al-pitoisuuden vertailu

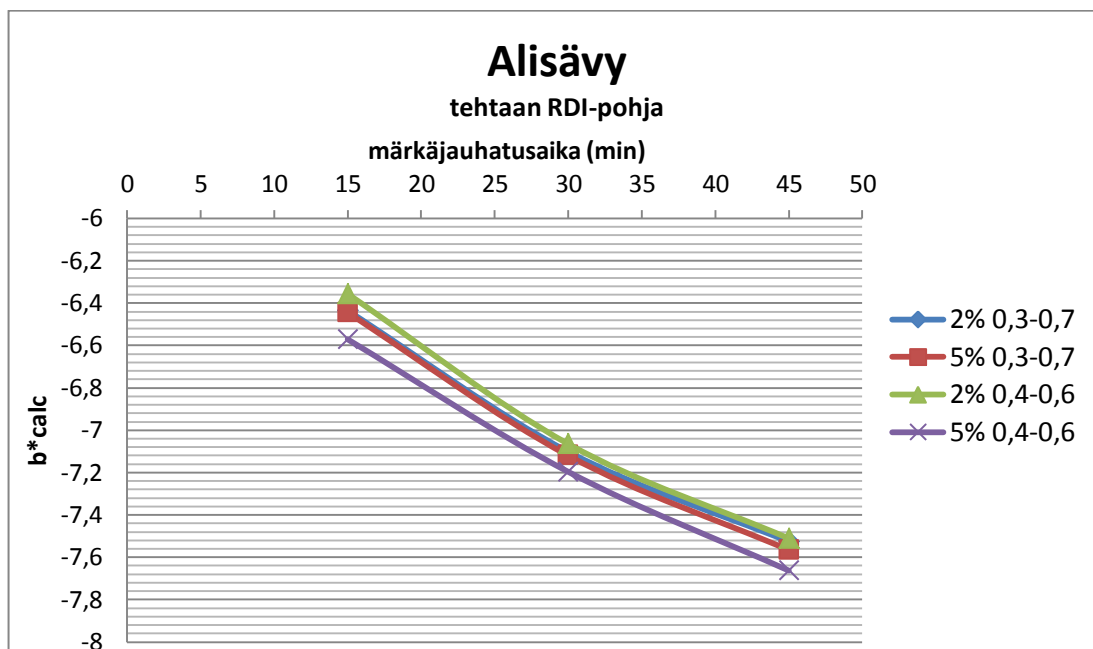


Kuva 23 Si-pitoisuuden vertailu

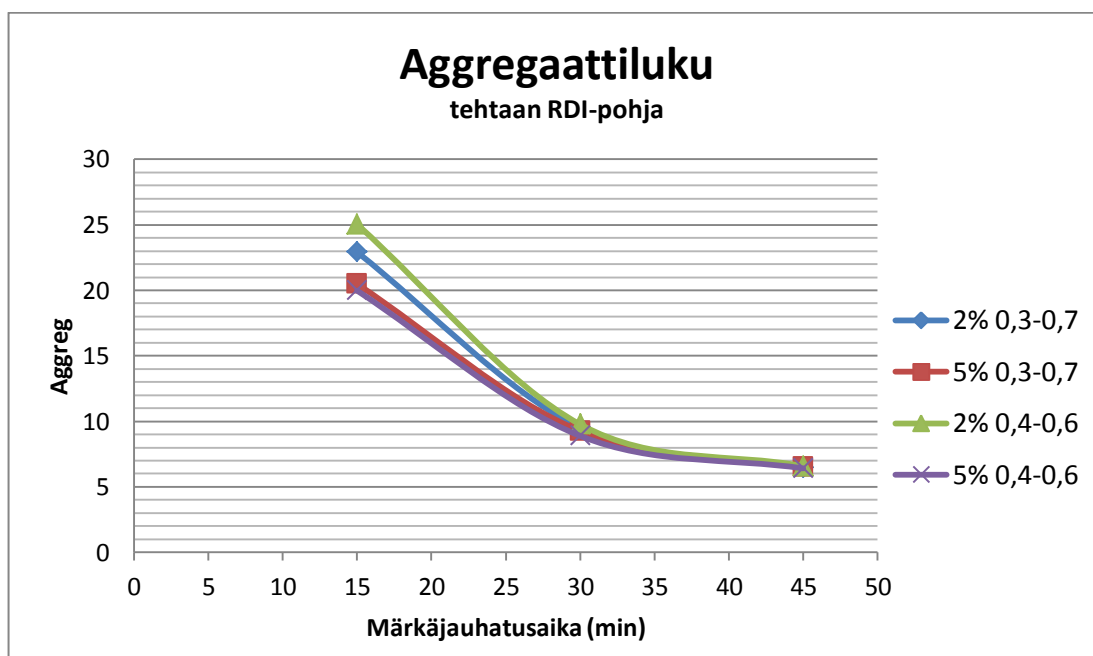


Kuva 24 Zr-pitoisuuden vertailu

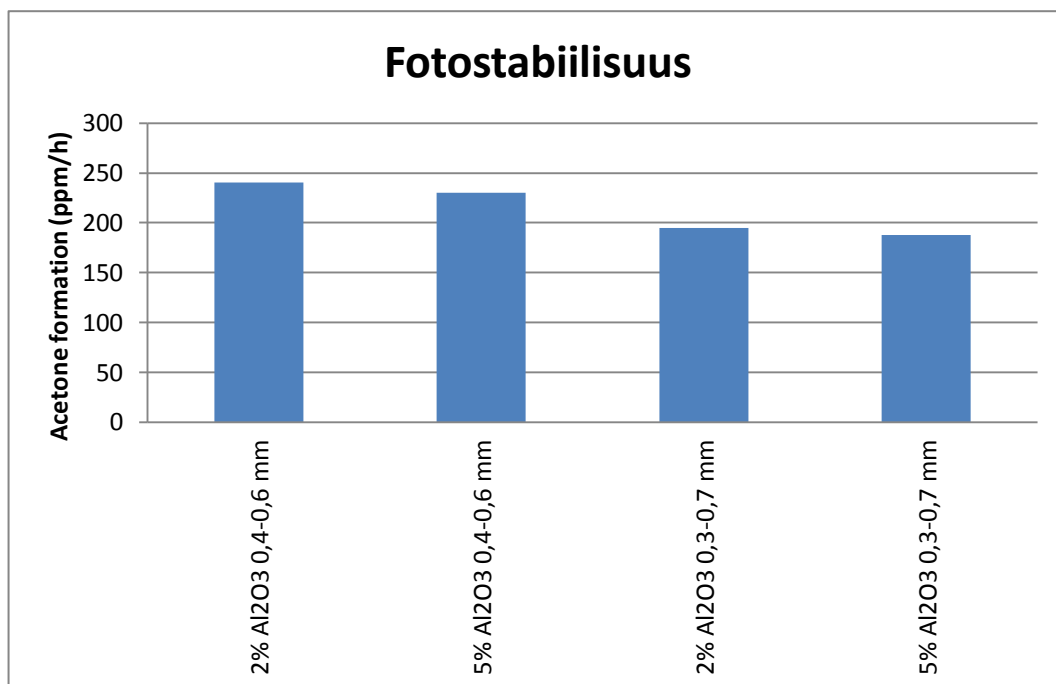
Jauhatusulokset zirkoniumhelmillä, jotka sisältävät 2 ja 5 % alumiinioksidia



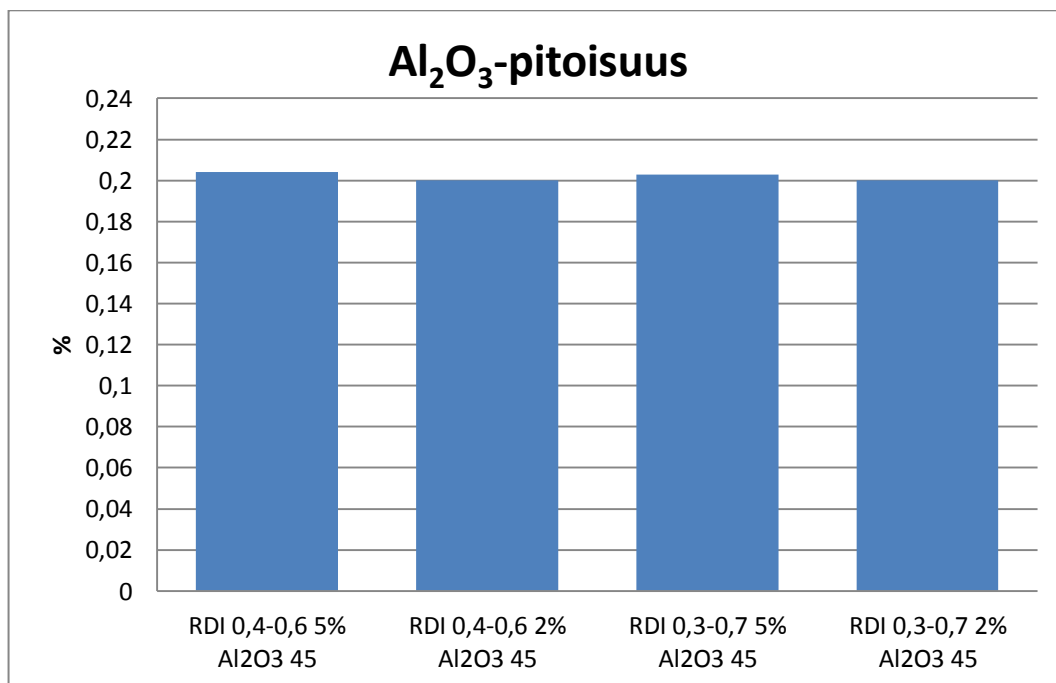
Kuva 25 Alisävyn vertailu



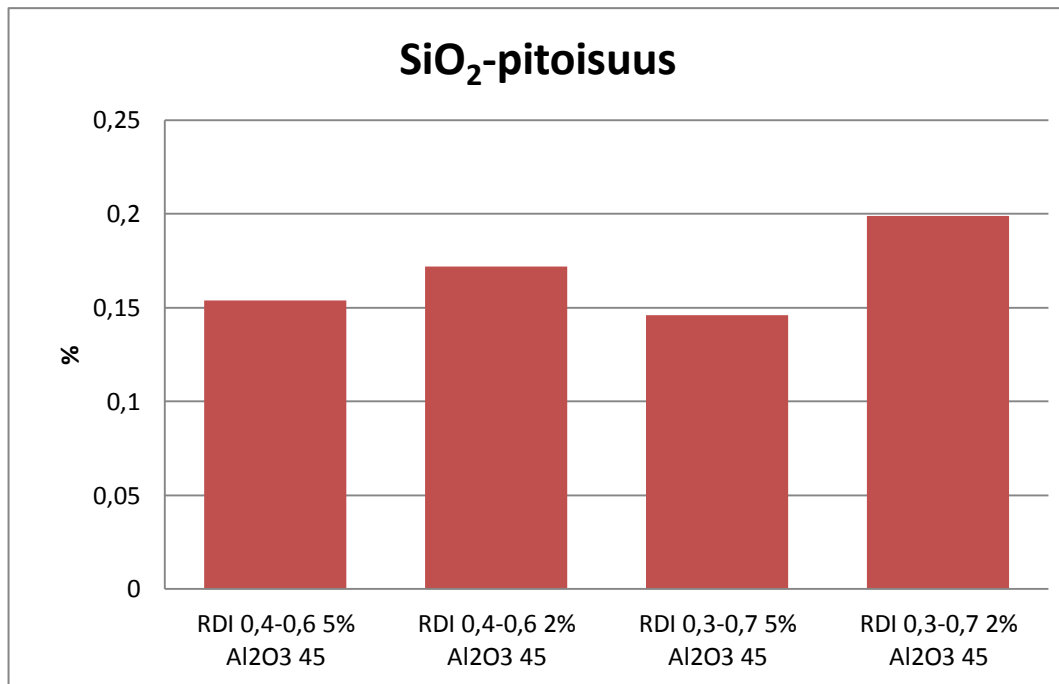
Kuva 26 Aggregaattiluvun vertailu



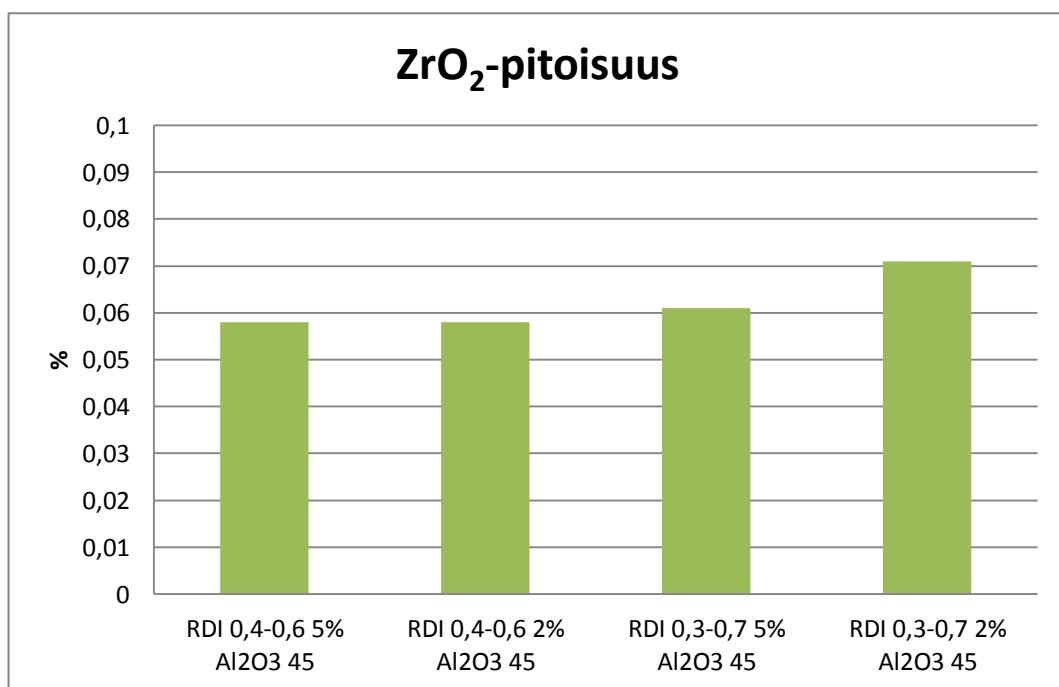
Kuva 27 Fotostabiilisouden vertailu



Kuva 28 Al-pitoisuuden vertailu

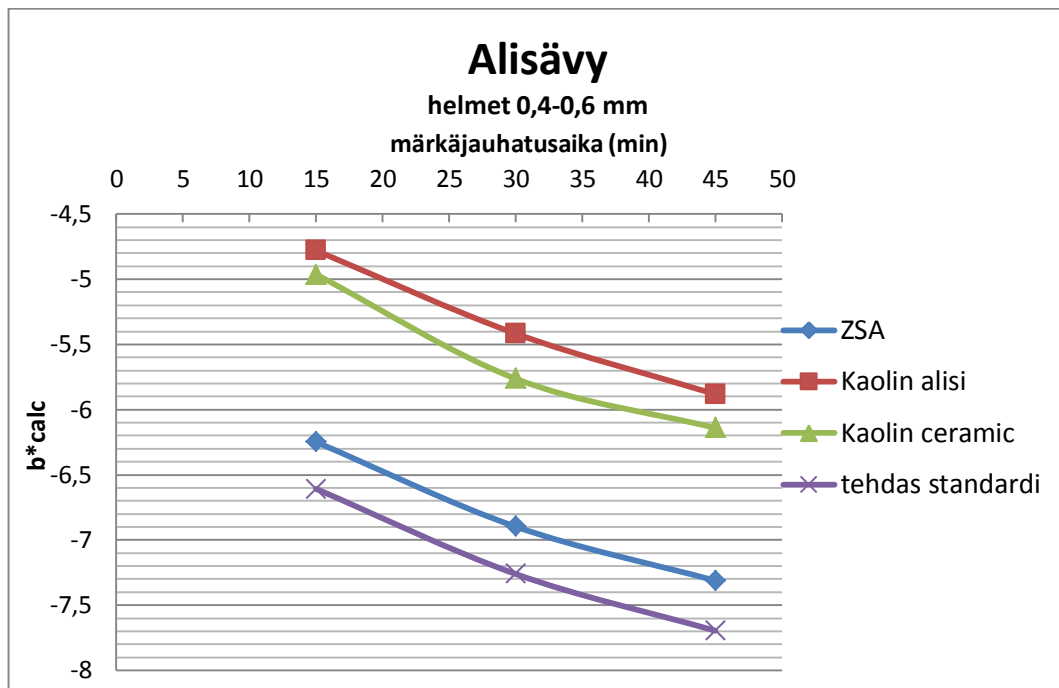


Kuva 29 Si-pitoisuuden vertailu

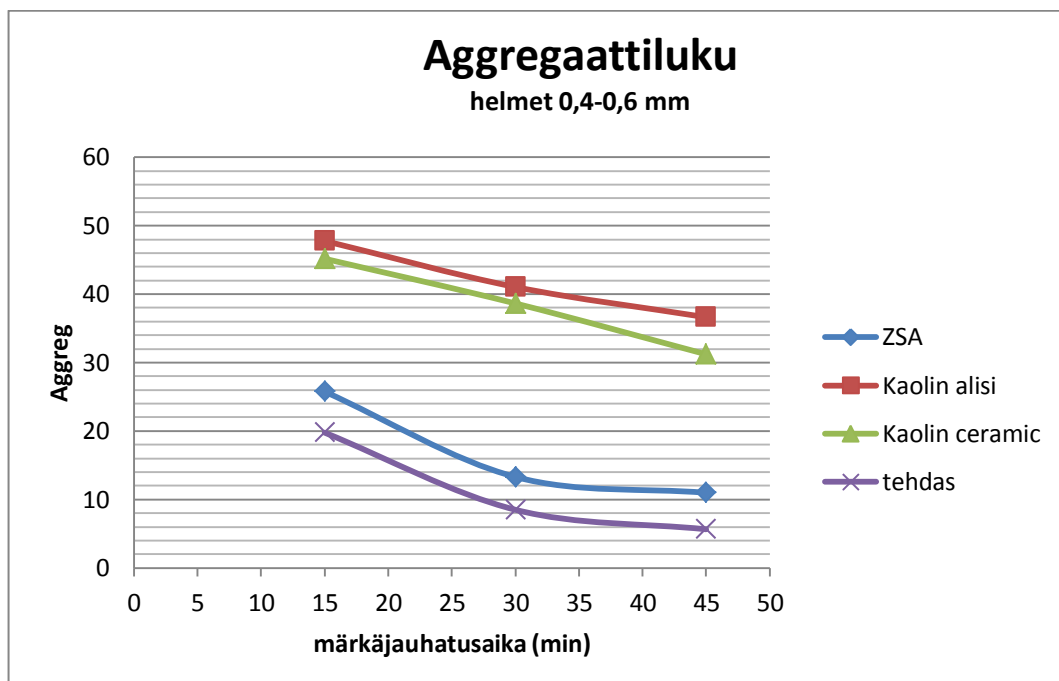


Kuva 30 Zr-pitoisuuden vertailu

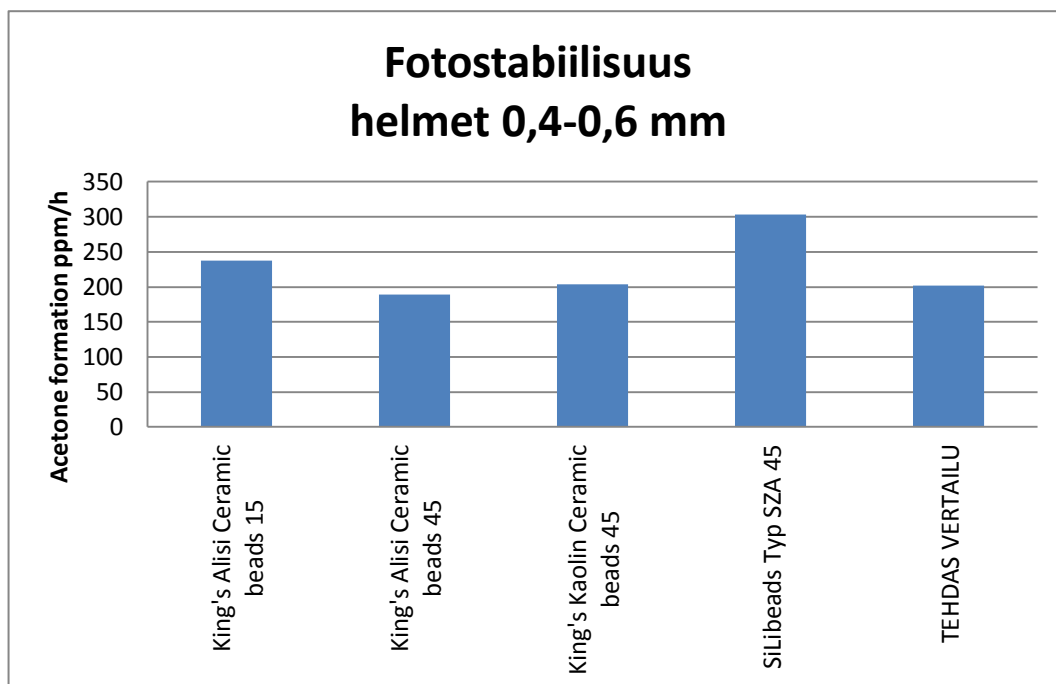
Jauhatusulokset tehtaan zirkoniumhelmillä ja ZSA- sekä kaoliinihelmillä



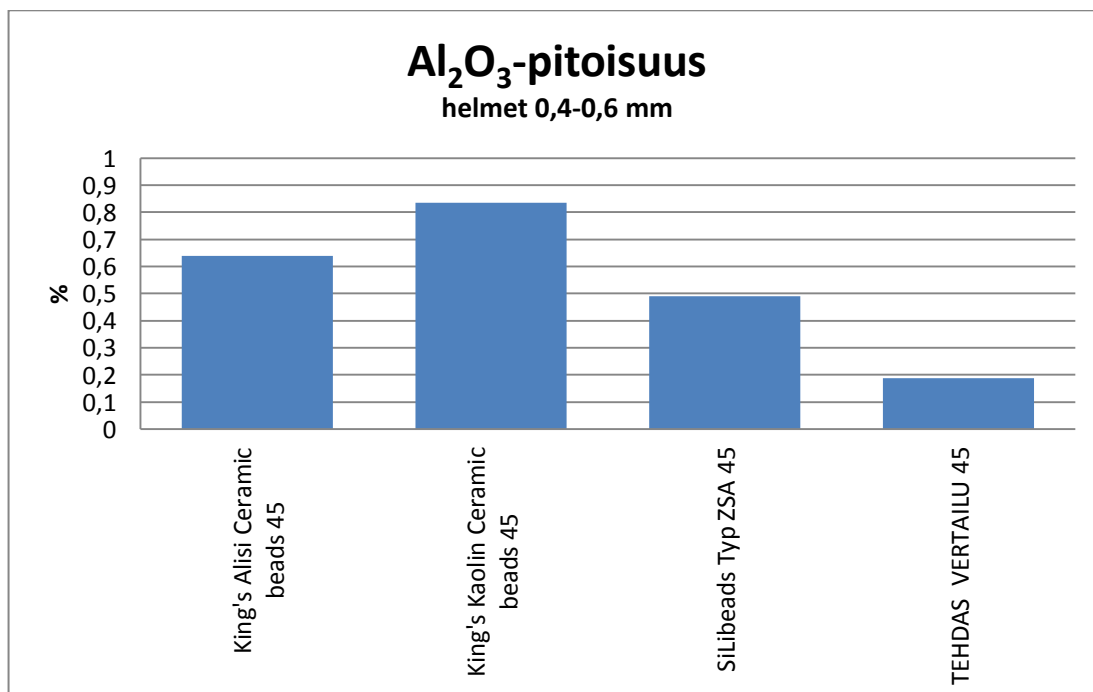
Kuva 31 Alisävyn vertailu



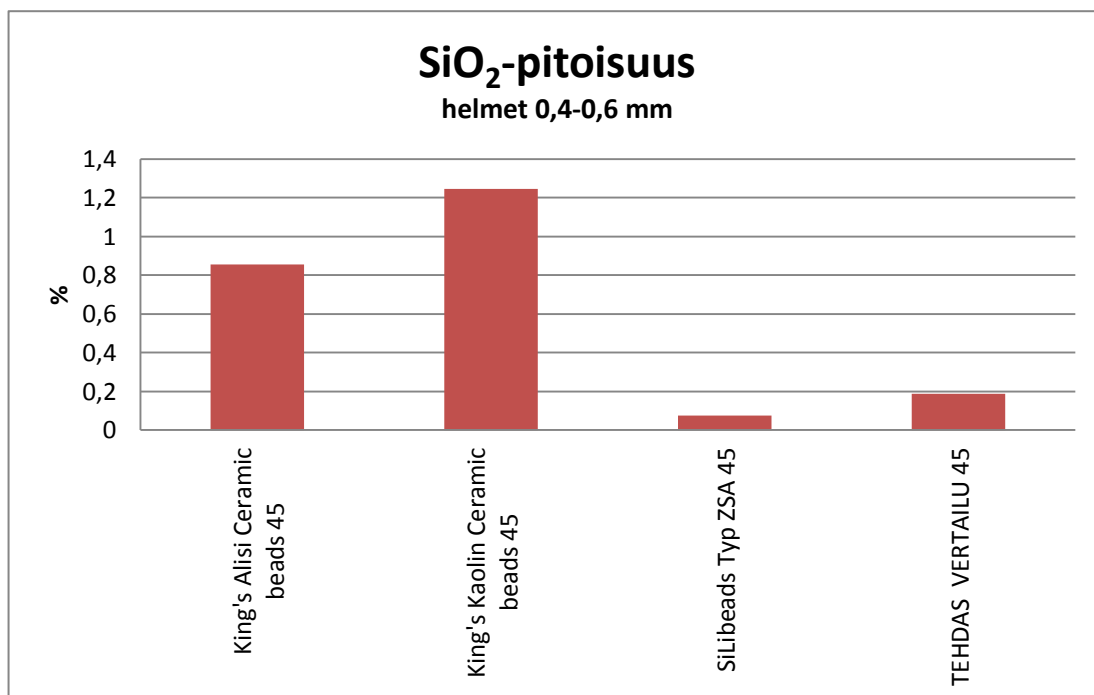
Kuva 32 Aggregaattiluvun vertailu



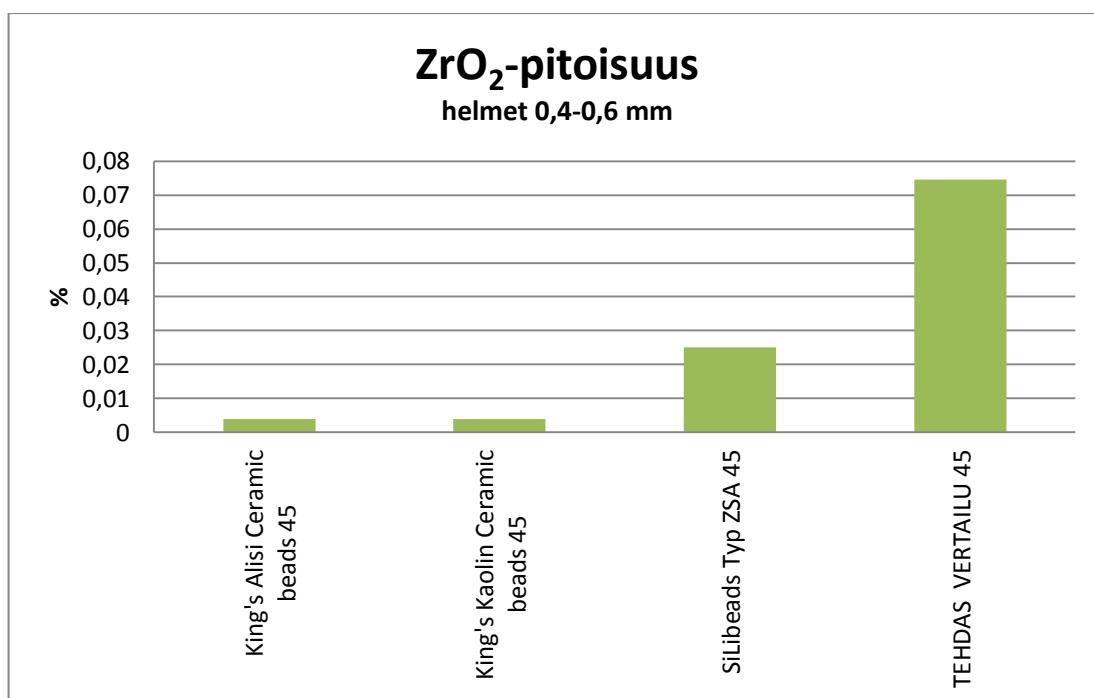
Kuva 33 Fotostabiilisouden vertailu



Kuva 34 Al-pitoisuuden vertailu



Kuva 35 Si-pitoisuuden vertailu

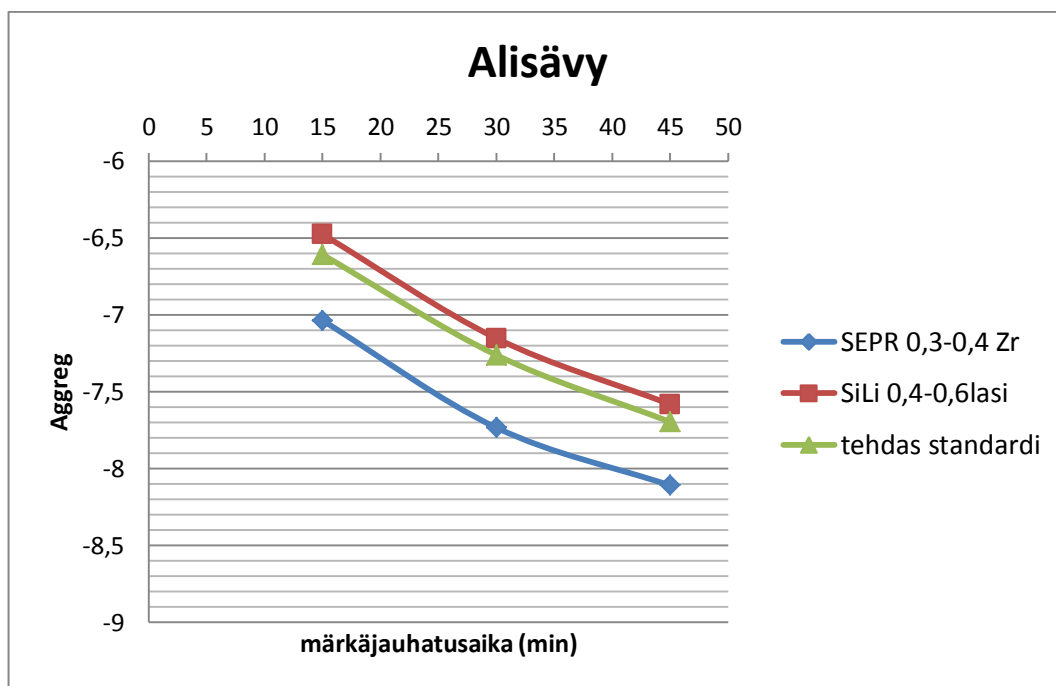


Kuva 36 Zr-pitoisuuden vertailu

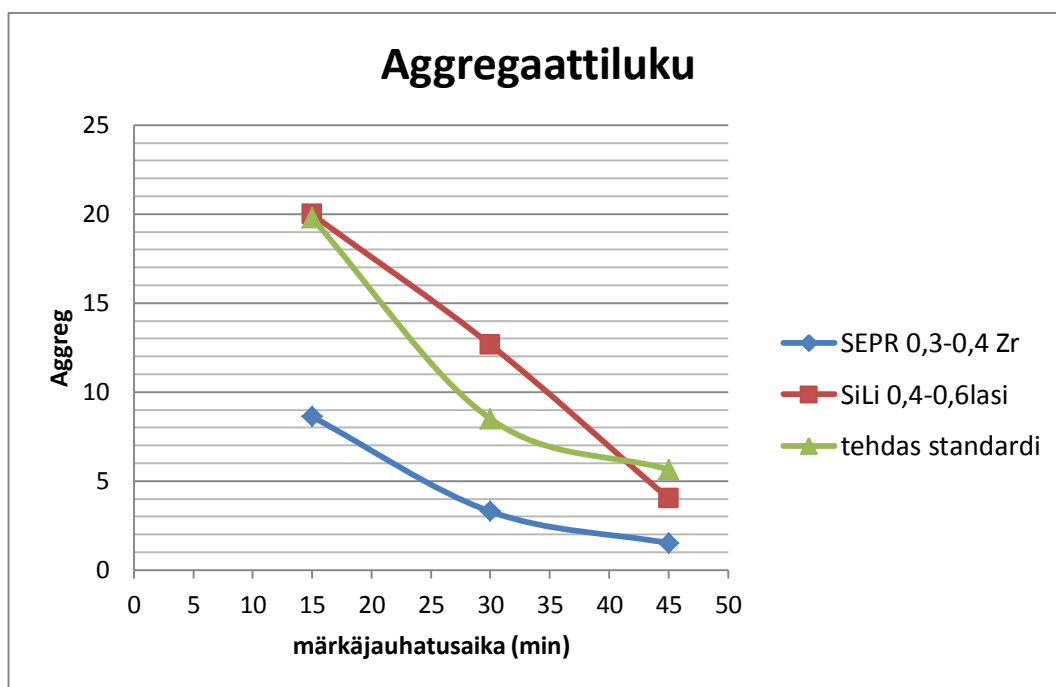
LIITE

7.1

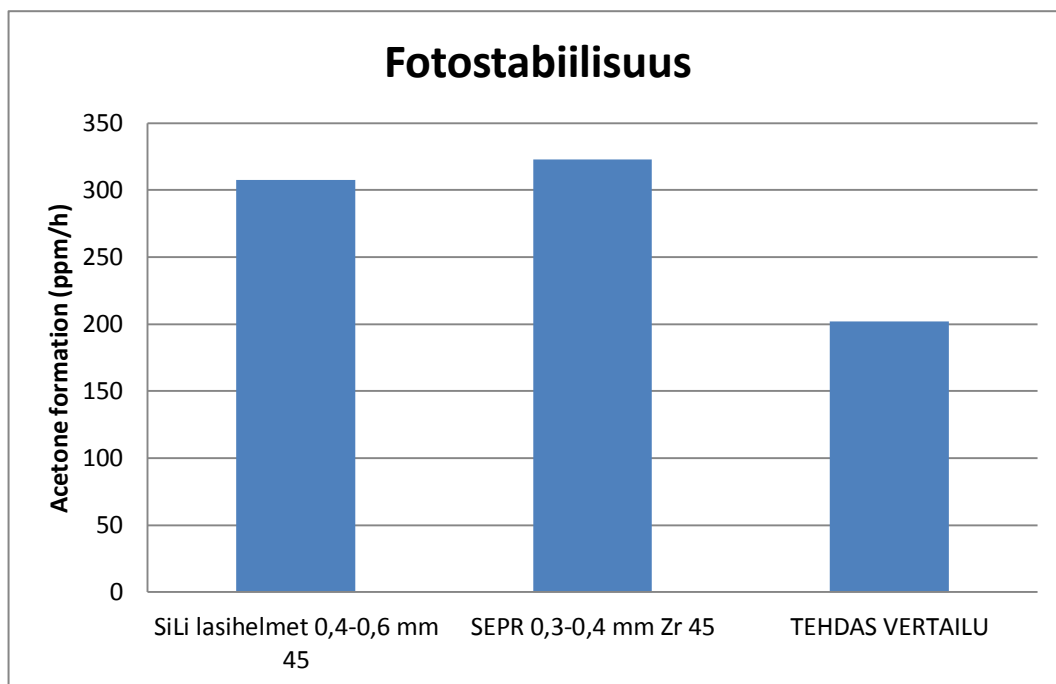
Jauhatusulokset tehtaan zirkoniumhelmillä, 0,3-0,4 mm zirkoniumhelmillä ja 0,4-0,6 mm lasihelmillä



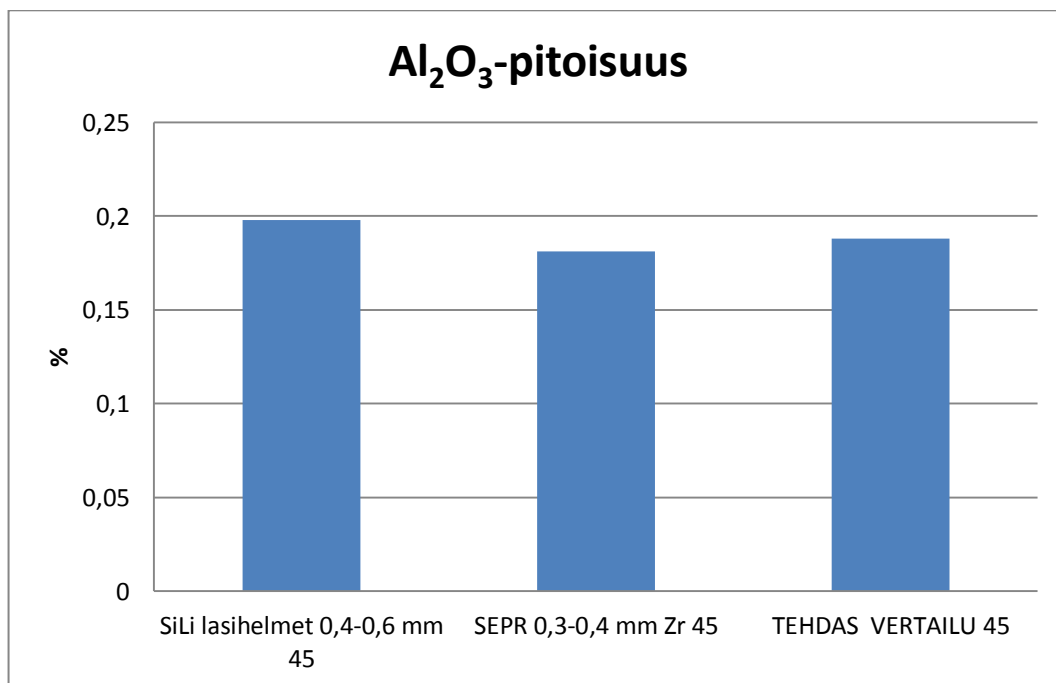
Kuva 37 Alisävyn vertailu



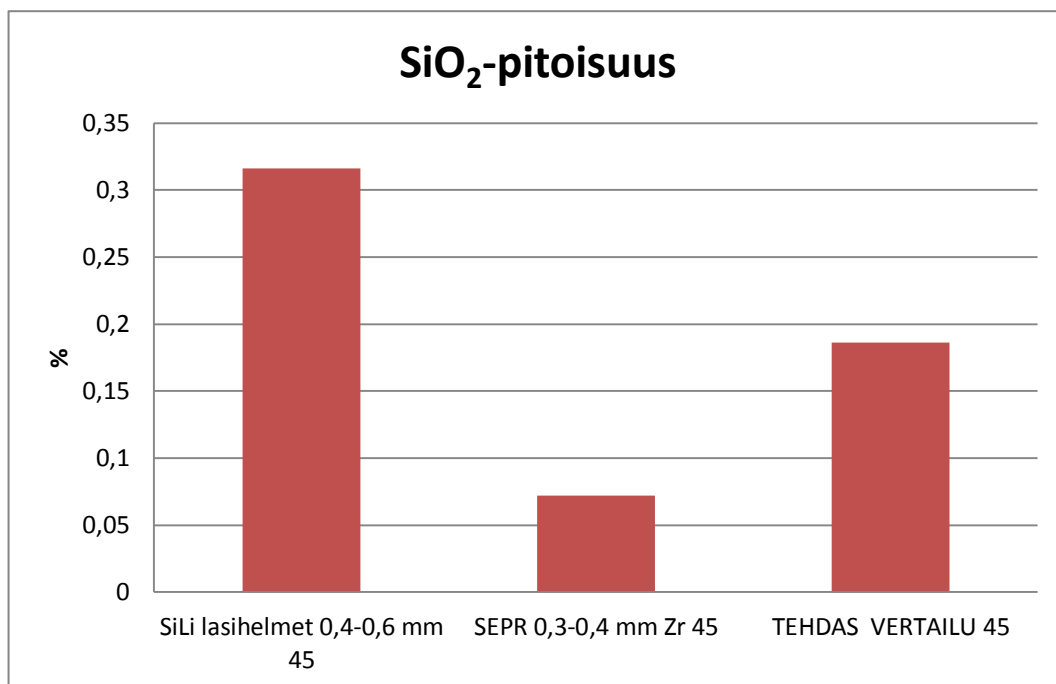
Kuva 38 Aggregaattiluvun vertailu



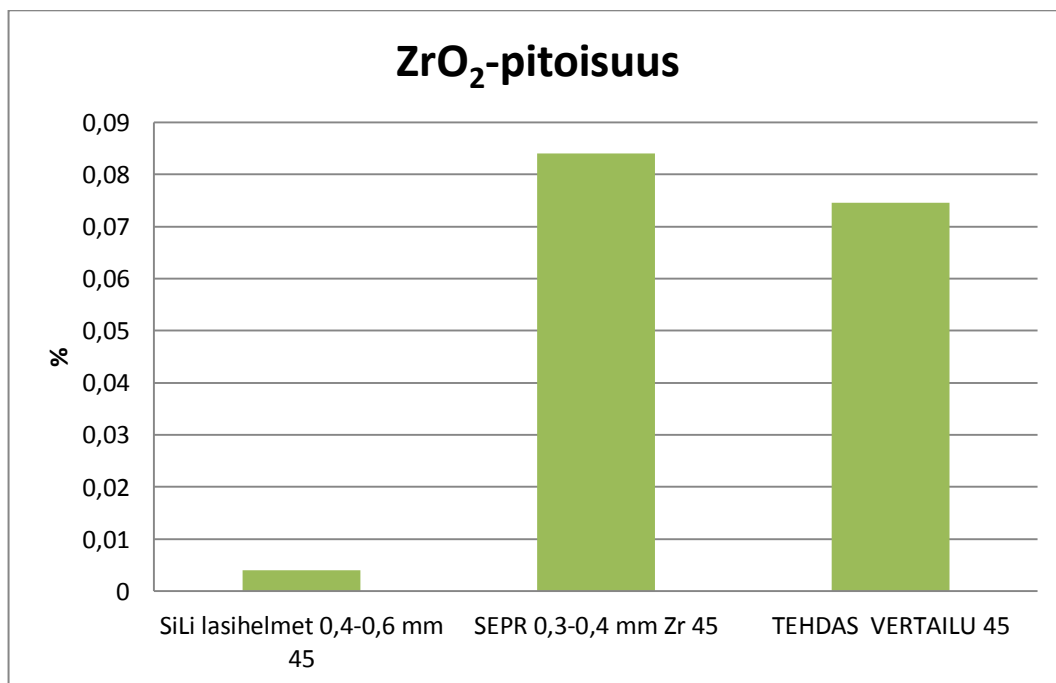
Kuva 39 Fotostabiilisouden vertailu



Kuva 40 Al-pitoisuuden vertailu

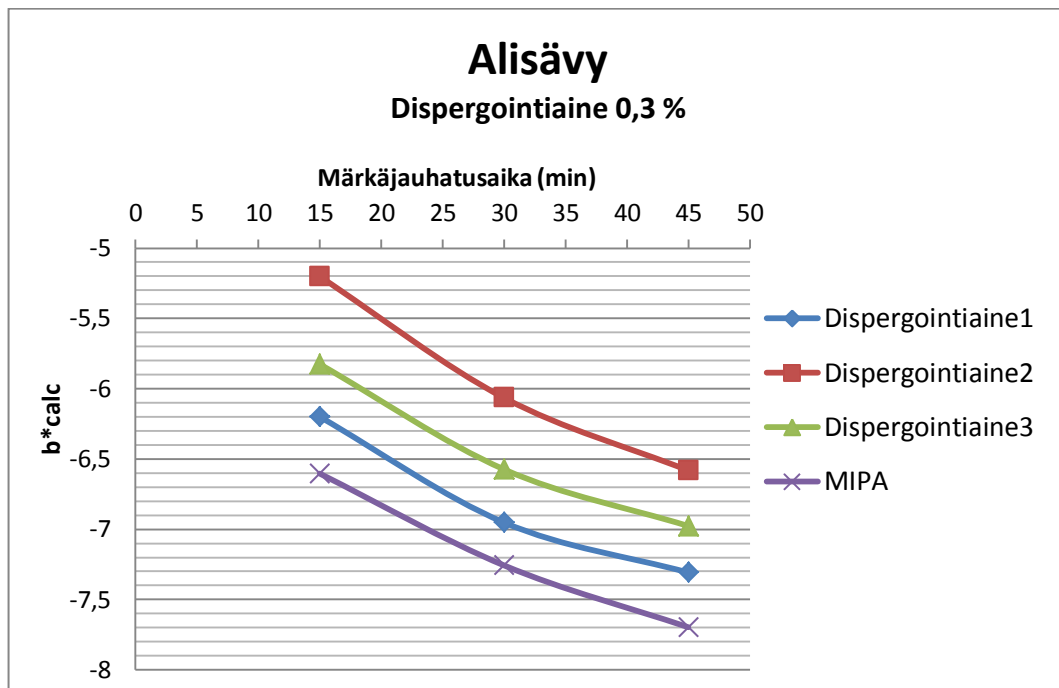


Kuva 41 Si-pitoisuuden vertailu

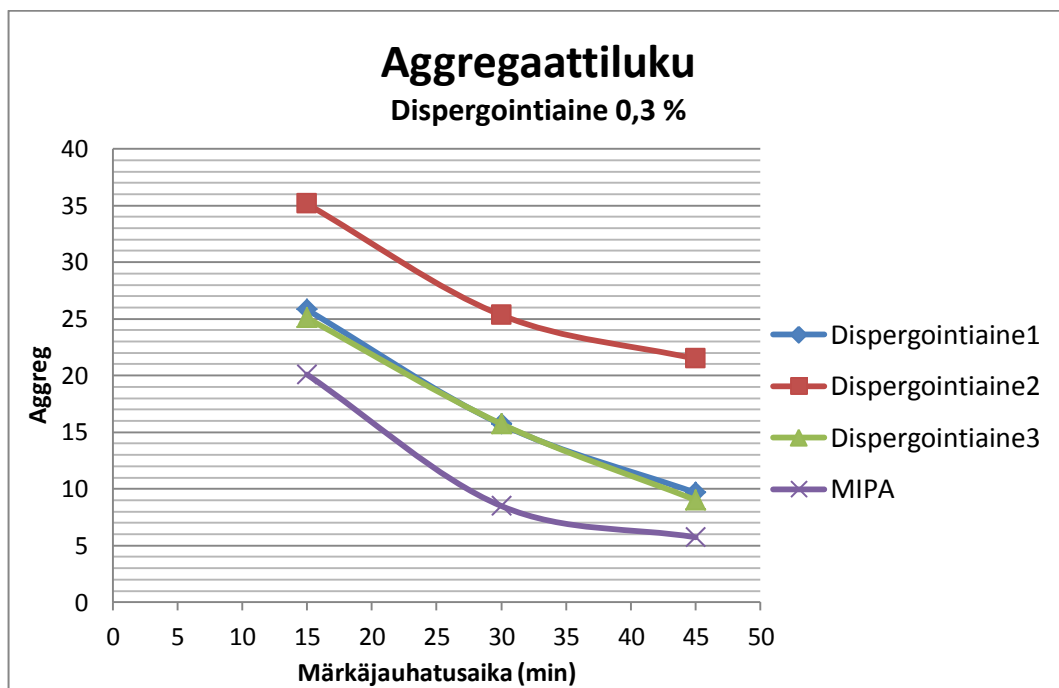


Kuva 42 Zr-pitoisuuden vertailu

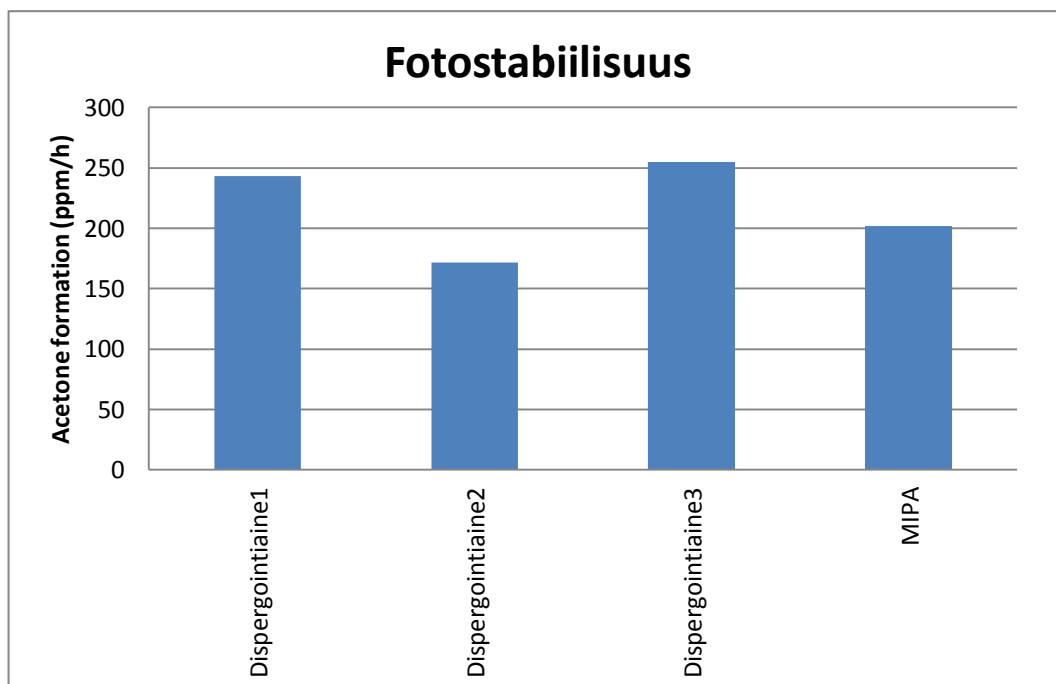
Eri dispergointiainepuaineiden vaikutus jauhatukseen



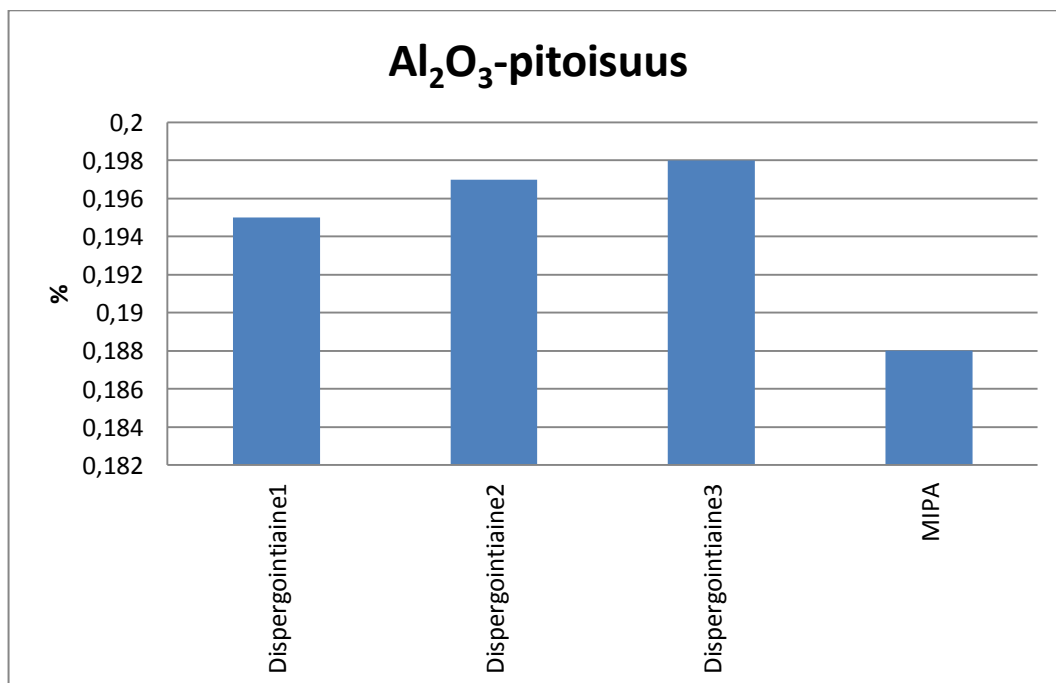
Kuva 43 Alisävyn vertailu



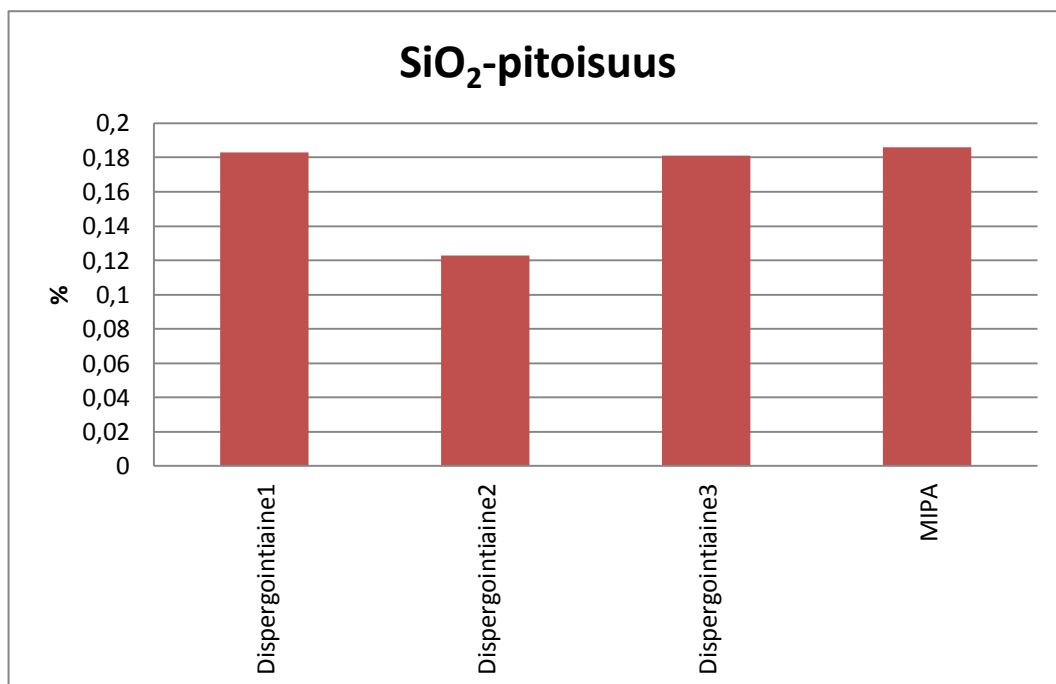
Kuva 44 Aggregaattiluvun vertailu



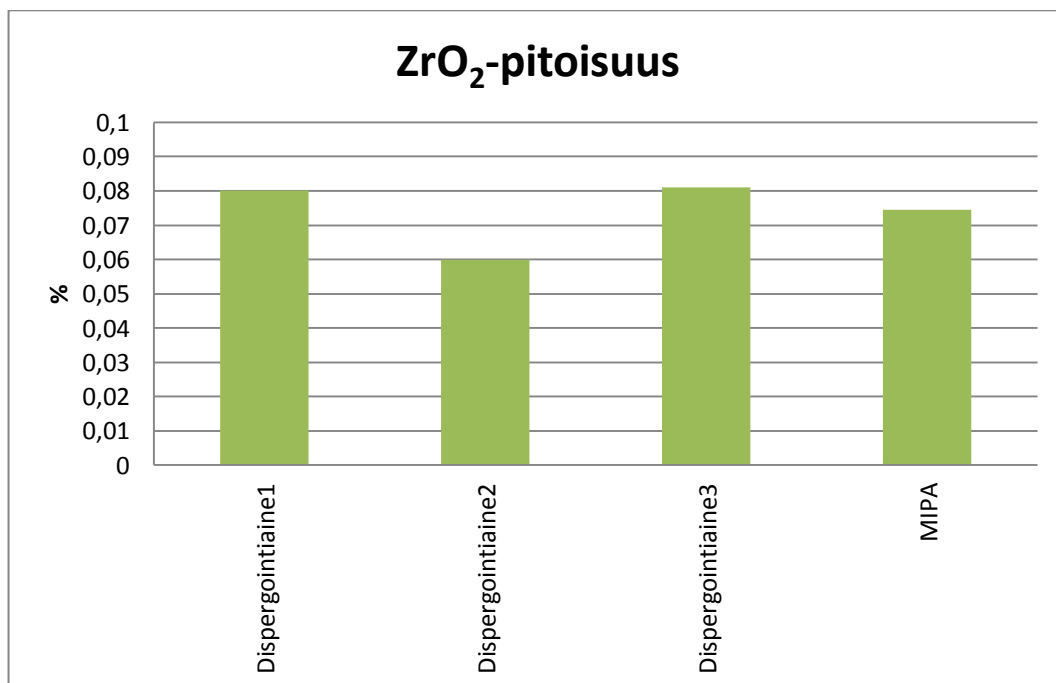
Kuva 45 Fotostabiilisuden vertailu



Kuva 46 Al-pitoisuuden vertailu



Kuva 47 Si-pitoisuuden vertailu



Kuva 48 Zr-pitoisuuden vertailu